Mit Vorträgen, gehalten auf der Arbeitstagung des Fachausschusses „Rheologie" im Fachausschuß Verfahrenstechnik des VDI vom 5. März 1954 in Marburg/Lahn

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY
OCT 27 '54

Band 138 August 1954 Heft 1

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

JOACHIM STAUFF
FRANKFURT/MAIN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER,** München

INHALT

Kroll, W. (Bielefeld), Über einige Fließerscheinungen an Haufwerken in vertikal schwingenden Gefäßen (mit 2 Abb.) . . 1

Aus der Techn. Abt. Chemische Verfahrenstechnik Farbwerke Höchst AG., Frankfurt a. M.-Höchst

Helmes, E., Ein handliches Elektro-Viskosimeter für normal- und strukturviskose Stoffe (mit 4 Abb.) 2

Aus den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen

Pawlowski, J., Über eine Erweiterung des Helmholtzschen Prinzips 6

Torre, C. (Wien), Ergänzungen zum Maxwellschen Ansatz für elastisch zähe Stoffe. Verdrehung mit instationärer Spannungsänderung als Beispiel 11

Aus dem Mathematischen Institut der Universität Leipzig

Hölder, E. (Leipzig), Charakteristikentheorie des überkritischen stationären ebenen Fließens eines plastisch-elastischen Materials mit Verfestigung 19

Aus den Farbenfabriken Bayer AG.-Leverkusen

Pawlowski, J., Über Ausgleichsvorgänge in der Maxwell-Flüsssigkeit (mit 10 Abb.) . 20

Aus den Farbenfabriken Bayer AG.-Leverkusen

Lode, W., Tensoren zur Berechnung großer Formänderungen (mit 3 Abb.) 28

Aus den Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen

Giesekus, H., Die Viskosität verdünnter Lösungen von Fadenmolekeln (mit 3 Abb.) 38

Aus dem Institut für Mechanik der Technischen Hochschule Aachen

Weymann, H. (Aachen), Theoretische und experimentelle Untersuchungen zur Platzwechseltheorie des viskosen Fließens (mit 20 Abb.) 41

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus dem Zentrallaboratorium der Siemens und Halske AG.

Eisenlohr, H., Über eine Begründung des Zusammenhanges von Real- und Imaginärteil der komplexen Dielektrizitätskonstanten 57

Tagungsberichte

Landmaschineninstitut der Universität Göttingen (Direktor: Prof. Dr. K. Gallwitz)

v. Eichborn, J. L., Bericht über die Staubtagung in Bad Kissingen, 22. u. 23. 4. 1954 58

Referate 60

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 1.
Berichte, Sammelreferate an:
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten. 75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken.
Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von der Zeitschrift, von einzelnen Beiträgen, oder von Teilen daraus anzufertigen. Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint in Heften oder Doppelheften zu 4 bzw. 8 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Süddeutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften
Band 138 August 1954 Heft 1

Über einige Fließerscheinungen an Haufwerken in vertikal schwingenden Gefäßen*)

Von W. Kroll (Bielefeld)

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 5. Juli 1954)

Haufwerke können in schwingenden Gefäßen durch die ihnen von der Unterlage erteilte Geschwindigkeit periodische Wurfbewegungen ausführen. Über diese Wurfbewegungen und die Unter- und Überdrücke der Luft, die sich in dem durch das Abheben der Haufwerke ergebenden Raume einstellen, ist an anderer Stelle**) berichtet worden.

Diesen Wurfbewegungen sind im allgemeinen Umlaufbewegungen der Haufwerke überlagert. Im vertikal schwingenden zylindrischen Gefäß mit Kreisquerschnitt bewegt sich das Haufwerk am Zylindermantel abwärts und in der Umgebung der Gefäßachse aufwärts, wobei bei gleichbleibender Frequenz die Geschwindigkeit des Umlaufes mit der Amplitude zunimmt. Überlagert man zwei zueinander senkrechte Schwingungsbewegungen, so können sich andere Umlaufbewegungen der Haufwerke und besondere Formen der Oberflächen ausbilden (Bild 1). Wird die horizontale Komponente auf Null verkleinert, geht die Oberfläche des Schüttgutes in eine horizontale Ebene über und ähnelt dann, wenn die Amplitude der vertikalen Schwingung von 100 Hz Frequenz auf etwa 0,6 mm gesteigert wird, dem Verhalten einer brodelnden Wirbelschicht, die durch einzelne aufsteigende Blasen mit den dadurch entstehenden Kratern an der Oberfläche gekennzeichnet ist. Wie bei der Wirbelschicht zeigt das solchen Schwingungen ausgesetzte Haufwerk ein einer Flüssigkeit ähnliches Verhalten. So versinkt ein auf die Schicht geworfenes Stück Eisen sofort in ihr, während etwa ein Stück Holz schwimmt wie auf einer Flüssigkeit. Wird in der Seitenwand eines vertikal schwingenden Gefäßes eine kleine

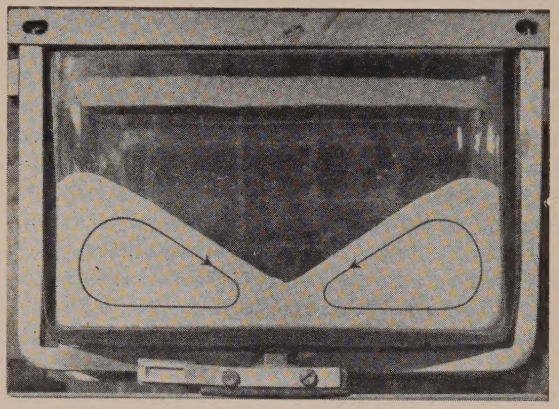


Abb. 1. Umlaufbewegung von Seesand in einem Glasgefäß mit der Grundfläche 185 × 105 und der Höhe 110 mm. Das Glasgefäß schwingt mit einer Frequenz von 100 Hz in der Form einer Ellipse, deren große Achse mit der Lotrechten einen Winkel von 45° bildet. Länge der großen Halbachse 0,09 und der kleinen Halbachse 0,05 mm. Umlaufbewegung des Sandes in Pfeilrichtung

Bohrung, etwa von 1,5 mm Durchmesser, angebracht, so strömt das Haufwerk, in diesem Falle Seesand, in einem kräftigen horizontalen Strahl heraus (Bild 2).

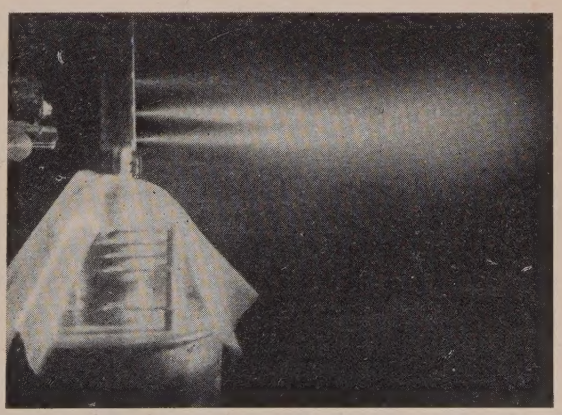


Abb. 2. Ausströmen von Seesand aus einem vertikal schwingenden Behälter. 50 Hz Frequenz und 1,5 mm Amplitude der Schwingungsbewegung. Durchmesser der seitlichen Öffnungen 1,5 mm. Im Bilde sichtbare horizontale Strahlweite etwa 1000 mm

*) Kurze Inhaltsangabe eines Vortrages, gehalten auf der Arbeitssitzung des Fachausschusses für Rheologie im VDI in Marburg am 5. 3. 54. Eine ausführlichere Fassung erscheint demnächst in Chem. Ing. Techn.

) W. Kroll, Forschg. Ing. Wes. **20, 2 (1954)

Es ist andererseits bekannt, Schüttgüter mit Hilfe mechanischer Schwingungen zum Ausfließen aus Bunkern zu bringen, indem durch die Schwingungen die innere Reibung des Haufwerkes herabgesetzt wird und dieses dann unter der Einwirkung der Schwerkraft ausfließen kann. Der aus der kleinen Bohrung austretende starke Strahl kann jedoch auf diese Weise nicht erklärt werden. Vielmehr sind hier Luftstrahlen die Ursache, wie man feststellen kann, wenn die Bohrungen durch ein Siebgewebe für die einzelnen Körner des Schüttgutes verschlossen werden. Diese pulsierenden Luftstrahlen entstehen bei jeder Schwingungsbewegung des Haufwerkes durch die dabei auftretende Auflockerung und Verdichtung des Haufwerkes. Als Folge der Wurfbewegungen ergibt sich in dem Raum zwischen Haufwerk und Unterlage zu Beginn des Abhebens ein Unter- und bei der Wiederannäherung des Haufwerkes an diese ein Überdruck der Luft. Untersucht man nun, welche Druckverteilung sich in einem porösen Körper ausbildet, auf dessen einer Seite ein konstanter und auf der anderen ein sich mit der Zeit t ändernder Druck wirkt, so folgt für den Druck p in einem Querschnitt des Haufwerkes mit dem Abstand x von der Oberfläche die partielle Differentialgleichung

$$\frac{\partial p}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 p}{\partial x^2}$$

mit der Konstanten a. Die Lösung dieser Differentialgleichung für die entsprechenden Randbedingungen ergibt eine Druckverteilung im Haufwerk, die mit steigender Frequenz der Druckschwingung, zunehmender Höhe und abnehmender Gasdurchlässigkeit des Schüttgutes immer mehr von einer linearen Druckverteilung im Haufwerk abweicht. Beim Vorliegen einer solchen nichtlinearen Druckverteilung wird das Haufwerk periodisch aufgelockert und verdichtet, es „atmet". Dadurch ergeben sich die durch die seitlichen Öffnungen austretenden pulsierenden Luftstrahlen, welche Teilchen des Haufwerkes mit sich führen.

Die Herabsetzung der inneren Reibung des Schüttgutes durch die mechanischen Schwingungen führt zu einer Herabsetzung der Viskosität des Haufwerkes. Wird ein in dem Haufwerk sich drehender Rührer mit konstanter Drehzahl angetrieben und das Drehmoment durch eine zwischen Motor und Rührer eingebaute elastische Kupplung gemessen, so zeigt sich, daß mit wachsender Amplitude das Drehmoment zunächst schnell abnimmt, um dann oberhalb einer bestimmten Amplitude praktisch konstant zu bleiben. Der Verlauf entspricht damit etwa dem des Drehmomentes von Rührern in Wirbelschichten, wenn dieses über der Luftgeschwindigkeit aufgetragen wird.

Aus der Techn. Abt. Chemische Verfahrenstechnik Farbwerke Hoechst AG., Frankfurt am Main - Hoechst

Ein handliches Elektro-Viskosimeter für normal- und strukturviskose Stoffe*)

Von Erich Helmes

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 21. Juni 1954)

Es wurde bereits an anderer Stelle (1) über ein registrierendes Struktur-Viskosimeter berichtet, das das Schubspannungs-Geschwindigkeitsgefälle-Diagramm („Fließkurve") automatisch registriert und auf diese Weise gestattet, die Fließeigenschaften von Flüssigkeiten, Emulsionen, Suspensionen, plastischen Massen usw. innerhalb weniger Minuten genau zu erfassen.

Für die Messungen in Betriebslaboratorien sind alle bisher beschriebenen Viskosimeter, die die Fließeigenschaften von normal- und strukturviskosen Stoffen mit hinreichender Genauigkeit zu messen gestatten zu empfindlich und nur von geschultem Personal zu bedienen. Bei der Entwicklung des Viskosimeters, das im Folgenden näher beschrieben wird, wurde daher besonders Wert darauf gelegt, daß:

1. alle Teile, die vom Bedienungspersonal gehandhabt werden müssen, den rauheren Arbeitsbedingungen eines Betriebslabors angepaßt sind,
2. eine Auswechslung und Reinigung des Meßgefäßes rasch ausgeführt werden kann, ohne die Reproduzierbarkeit der folgenden Messungen zu gefährden,
3. das Meßergebnis aus einem abzulesenden Skalenwert durch Multiplikation mit

*) Vortrag, gehalten auf der Arbeitssitzung des Fachausschusses Rheologie im VDI in Marburg/Lahn am 5. 3. 1954.

66 19205
QD549
K92
V.138-139

feststehenden Zahlenfaktoren einfach — also auch von wenig geschulten Hilfskräften — erhalten wird.

Das Meßprinzip des Viskosimeters ist folgendes:

In einem feststehenden zylindrischen Gefäß, das die zu messende Substanz enthält und mit einem Temperiermantel versehen ist, wird ein koaxialer zylindrischer Körper mit konstanter Geschwindigkeit gedreht. Gemessen wird die Stromaufnahme des Motors. Dieser Strom ist proportional dem auf den gedrehten Zylinder wirkenden Reibungsmoment und damit auch der Schubspannung. Das Geschwindigkeitsgefälle ist durch die konstant geregelte Drehgeschwindigkeit des inneren Zylinders und durch den Abstand der beiden Zylinder gegeben. Abb. 1 zeigt ein Prinzipschema des neu entwickelten Gerätes. Ein Stativ 1 trägt einen leicht herausnehmbaren Becher 2 mit Temperiermantel 3. Weiterhin ist an dem Stativ 1 ein auf- und abschiebbarer Schlitten 4 mit einem sogenannten Meßmotor 5, d. h. einem Gleichstrom-Kommutator-Motor mit reibungsfreier Lagerung, Spezialbürsten und permanentem Magnet befestigt. Dieser treibt über eine Zwischenuntersetzung 6 einen auswechselbaren zylindrischen Körper 7 an, der in die zu messende Flüssigkeit 8 eintaucht. Der Motor 5 wird durch eine spezielle Schaltung so gespeist, daß er mit einer konstanten Tourenzahl läuft, die mit Hilfe des Stufenschalters 9 in fünf Stufen wählbar ist.

Zwecks Konstantregelung der Tourenzahl ist der Anker des Meßmotors 5 in den einen Zweig einer Wheatstone-Brückenschaltung gelegt, während sich im Vergleichszweig zwei Drahtwiderstände 10 und 11 befinden, die zusammen gleich dem Ankerwiderstand sind. Über den Widerstand 11 wird eine mit dem Stufenschalter 9 einstellbare, der Stromquelle 12 entnommene Normalspannung eingeschleift. Wird die Brückenschaltung über die Elektronenröhre 13 unter Strom gelegt, so beginnt der Meßmotor zu laufen und in seinem Anker wird eine gegenelektromotorische Kraft erzeugt. Sobald diese dieselbe Größe wie die eingeschleifte Normalspannung besitzt, ist die Soll-Tourenzahl erreicht, die Brückenschaltung befindet sich im Gleichgewicht und das in ihrem Diagonalzweig angeordnete, möglichst richtkraftlose Regelgalvanometer 14 bleibt in der gerade erreichten Position stehen. Der durch die gesamte Brückenschaltung und mithin zur Hälfte auch durch den Meßmotor fließende Anodenstrom der Röhre 13, der an dem Amperemeter 15 abgelesen werden kann, ist dann ein Maß für das auf den Meßmotor 5 wirkende Drehmoment und also auch für die in der zu messenden Flüssigkeitsprobe herrschende Schubspannung. Weicht die Tourenzahl und infolgedessen auch die Gegen-EMK im Anker des Meßmotors von ihrem mit dem Stufenschalter 9 eingestellten Sollwert ab, so dreht sich die Drehspule des mit einem Spiegel versehenen

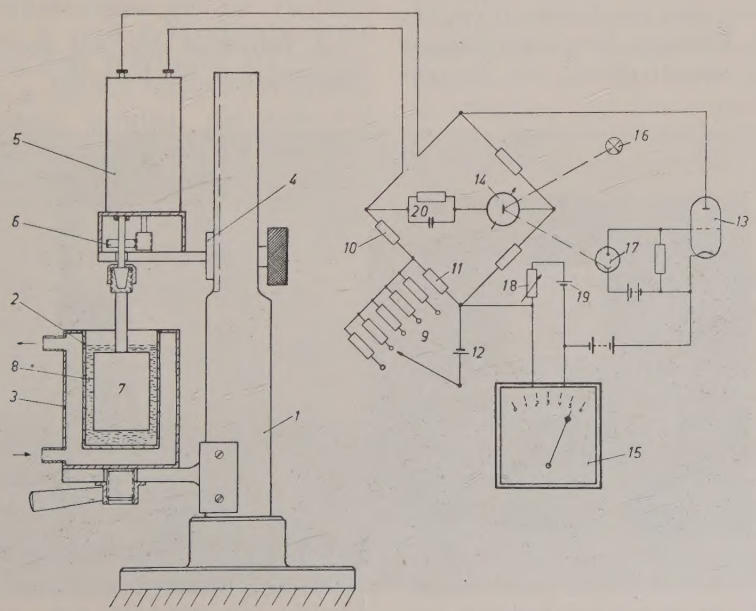


Abb. 1. Prinzipschema des Elektroviskosimeters. Erklärung siehe Text

Regelgalvanometers 14 und verändert die Lage des von der Lampe 16 auf der Photozelle 17 erzeugten Lichtflecks so lange, bis die Gitterspannung der Röhre 13 eine solche Größe erreicht, daß der zugehörige Anodenstrom gerade genügt, um die gewählte Soll-Tourenzahl des Meßmotors und damit auch das Brückengleichgewicht wieder herzustellen. Dieser Regelvorgang geht innerhalb einiger Zehntelsekunden selbsttätig vonstatten, sodaß der Meßwert an dem Anzeigegerät 15 sofort abgelesen werden kann. Mit Hilfe des Widerstandes 18 wird ein der Stromquelle 19 entnommener Gegenstrom zwecks Einstellung des Zähigkeitswertes Null durch das Anzeigegerät 15 geschickt. Die Widerstands-Kondensator-Kombination 20 dient zur Einführung des Differentialquotienten des Stromes, um den Regelvorgang zu beschleunigen und Pendelerscheinungen zu verhindern. Die zum Betrieb des Gerätes benötigten Spannungen werden einem eingebauten Netzteil entnommen (anstelle der im Schaltbild zur Vereinfachung gezeichneten Batterien).

In Abb. 2 ist das Stativ mit dem auf- und abfahrbaren Meßmotor, auf dessen Abtriebswelle einer der vier dem Gerät beigegebenen zylindrischen Körper befestigt ist, im hochgefahrenen Zustand gezeigt. Der Zylinder kann nach Lösen einer Überwurfmutter abgenommen und ausgewechselt werden. Der am Stativ unten angebrachte Becher zur Aufnahme der Meßflüssigkeit kann durch eine halbe Umdrehung des an seinem Boden sichtbaren Handgriffes gelöst und anschließend zwecks Reinigung und Füllung herausgenommen werden. Die Konstanthaltung der Temperatur im Meßbecher geschieht durch Anschluß seines Temperiermantels an einen der üblichen Umlauf-Thermostaten.

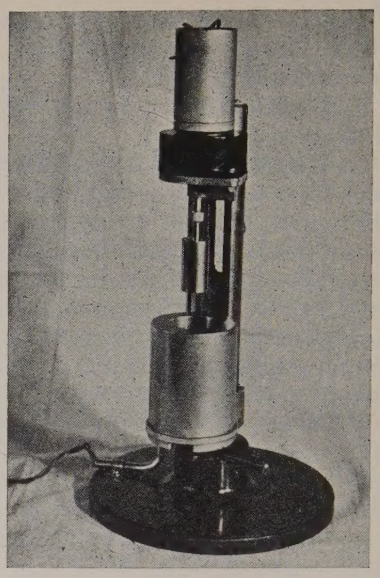


Abb. 2. Meß-System im hochgefahrenen Zustand

Eine Ansicht des kompletten Gerätes im meßbereiten Zustand zeigt Abb. 3. Im Vordergrund erkennt man die drei restlichen zur Messung gerade nicht benötigten Zylinderkörper. Welchen derselben man jeweils zur Messung verwendet, richtet sich nach der Zähigkeit der zu messenden Stoffprobe. Das als scheinbare Viskosität bezeichnete Verhältnis von Schubspannung zu Geschwindigkeitsgefälle ergibt sich aus der Beziehung

$$\eta = A \cdot B \cdot C \cdot K$$

A bedeutet die auf dem Amperemeter angezeigten Skalenteile,

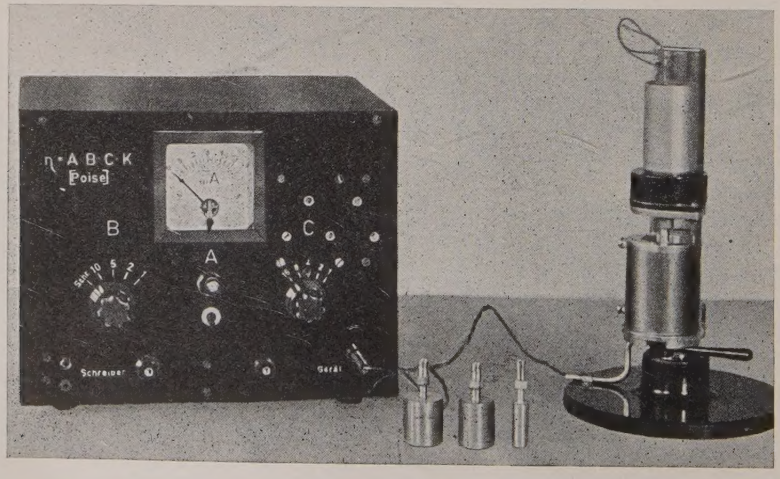


Abb. 3. Gesamtansicht des Elektroviskosimeters im meßbereiten Zustand

B den an dem auf der Frontplatte des Gerätes links sichtbaren Stufenschalter eingestellten Faktor, der für die Empfindlichkeit des Amperemeters maßgebend ist,
C den am rechts angebrachten Stufenschalter eingestellten von der Tourenzahl des Meßmotors abhängigen Faktor und
K die jedem Zylinderkörper beigegebene Eichkonstante.

Der Gang der Messung ist kurz folgender:

Die zu messende Flüssigkeit wird in den Becher eingefüllt, auf der Achse des Meßmotors ein Zylinderkörper mit passendem Meßbereich befestigt und in die Stoffprobe eingefahren. Dann wartet man einige Minuten bis die Probe mittels des angeschlossenen Umlaufthermostaten gut durchtemperiert ist, schaltet den Meßmotor mit seiner niedrigsten Tourenzahl ein, indem man den Stufenschalter 9 auf „16" stellt und liest die angezeigten Skalenteile am Amperemeter ab, nachdem man mit dem Stufenschalter B einen geeigneten Meßbereich eingestellt hat. Die scheinbare Zähigkeit der Stoffprobe errechnet sich dann mühelos auf die oben angegebene Weise. Nun erhöht man die Tourenzahl des Meßmotors und damit auch das Geschwindigkeitsgefälle in der Stoffprobe auf den doppelten Wert, indem man den Stufenschalter C auf „8" stellt und wiederholt die Ablesung. Nachdem man das Geschwindigkeitsgefälle noch dreimal auf jeweils den doppelten Wert des vorangehenden erhöht hat, was durch Einstellen des Stufenschalters C auf die Werte „4", „2" und „1" geschieht und dabei immer zugleich die zugehörigen A- und B-Werte abgelesen hat, erhält man fünf Werte für die scheinbare Zähigkeit η, die bei Geschwindigkeitsgefällen bestimmt wurden, die sich wie 1 : 2 : 4 : 8 : 16 verhalten. Das jeweils vorhandene Geschwindigkeitsgefälle ergibt sich aus der Beziehung

$$G = \frac{F}{C}$$

wobei G das Geschwindigkeitsgefälle in sec^{-1} und F einen dem verwendeten Zylinderkörper beigegebenen Faktor bedeuten.

In Abb. 4 ist die scheinbare Zähigkeit zweier mit dem neuen Gerät durchgemessener Mowilith-Dispersionen als Funktion des Geschwindigkeitsgefälles G dargestellt. Die beiden Proben besitzen zwar bei einem Geschwindigkeitsgefälle $G = 26\ sec^{-1}$ dieselbe scheinbare Zähigkeit von 110 cp, wie man aus dem verschieden stark gekrümmten Verlauf der Zähigkeitskurve erkennt,

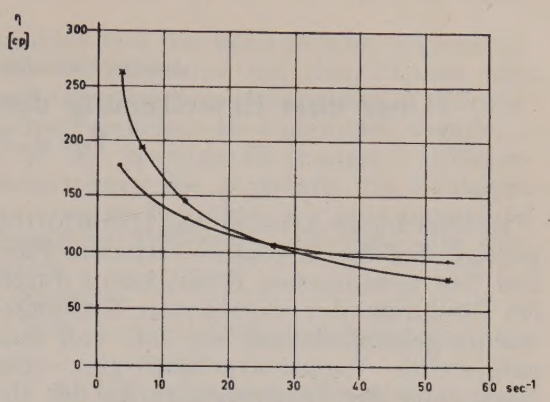


Abb. 4. Scheinbare Zähigkeit als Funktion des Geschwindigkeitsgefälles für zwei Mowilith-Dispersionen

jedoch eine wesentlich verschiedene Strukturviskosität. Eine andere, vielfach besser geeignete Darstellungsmöglichkeit der Fließeigenschaften strukturviskoser Stoffe ist das Schubspannungs-Geschwindigkeitsgefälle-Diagramm, kurz Fließkurve genannt. Man kann die mit dem Elektro-Viskosimeter gemessenen Werte auch als Fließkurven graphisch darstellen, wenn man die Schubspannungswerte τ in dyn/cm² und die Geschwindigkeitsgefällewerte G in sec^{-1} aufgrund der Beziehungen

$$\tau = A \cdot B \cdot F \cdot K \quad \text{und} \quad G = \frac{F}{C}$$

berechnet, wobei A, B, C, F und K die bekannten Konstanten bedeuten.

Ein wichtiger Vorteil des neuen Elektro-Viskosimeters ist die Möglichkeit, zeitlich veränderliche Vorgänge direkt mit einem Drehspul-Tintenschreiber zu registrieren. Man muß zu diesem Zweck lediglich den Schreiber an die vorgesehenen Buchsen anschließen und den eingebauten Schalter B auf „Schreiber" stellen. Von dieser Möglichkeit wird man vor allen Dingen bei der Untersuchung thixotroper Stoffe und bei der Beobachtung von Polymerisationsvorgängen Gebrauch machen. Es besteht auch die Möglichkeit, in das Gerät einen Durchflußmeßbecher einzubauen und so beispielsweise die Zähigkeit einer durch eine Rohrleitung strömenden Flüssigkeit laufend zu registrieren*).

Literatur

1) Helmes, E., Chem. Ing. Techn. **25**, 390 (1953).

*) Das Elektroviskosimeter wird nunmehr von der Firma Colora, Lorch (Württ.) serienmäßig hergestellt und kann von dort bezogen werden.

Aus den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen

Über eine Erweiterung des Helmholtzschen Prinzips*)

Von J. Pawlowski

(Eingegangen am 11. Juni 1954)

I

In einer seiner Arbeiten hat Helmholtz gezeigt, daß das langsame stationäre Fließen von newtonschen Flüssigkeiten durch ein Minimum der dissipierten Reibungswärme gekennzeichnet ist. Das von ihm aufgestellte Variationsprinzip gibt eine Darstellung der Fließvorgänge, die der üblichen, von der Navier-Stokesschen Differentialgleichung ausgehenden mathematischen Behandlung der Fließvorgänge gänzlich gleichwertig ist (1).

Da im weiteren das Helmholtzsche Prinzip einer näheren Betrachtung unterzogen wird, erscheint es zweckmäßig, an dieser Stelle zu zeigen, wie man ausgehend von diesem Prinzip zu der Navier-Stokesschen Differentialgleichung gelangt und die dabei erforderlichen Voraussetzungen zu präzisieren. Ist das Geschwindigkeitsfeld $\mathfrak{v}$ der fließenden Substanz gegeben, so ist damit zugleich auch der Tensor der Deformationsgeschwindigkeit Φ definiert, dessen Komponenten im kartesischen Koordinierungssystem durch die Elemente der Matrix

$$\Phi = def\,\mathfrak{v} = \begin{pmatrix} \varphi_{11} & \varphi_{12} & \varphi_{13} \\ \varphi_{21} & \varphi_{22} & \varphi_{23} \\ \varphi_{31} & \varphi_{32} & \varphi_{33} \end{pmatrix} \qquad [1]$$

mit den Abkürzungen

$$\varphi_{ik} = \varphi_{ki} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i}\right) \qquad [1a]$$

festgelegt sind (2). Hier bedeuten x_i und v_i die kartesischen Koordinaten und die entsprechenden Komponenten (Maßzahlen) des $\mathfrak{v}$-Vektors.

Der symmetrische Φ-Tensor besitzt bekanntlich 3 skalare Invarianten, die wir, der Darstellung von Lagally (3) folgend, mit angehängten römischen Zahlen kennzeichnen wollen:

$$\Phi_I = \varphi_{11} + \varphi_{22} + \varphi_{33} \qquad [2]$$

$$\Phi_{II} = \begin{vmatrix} \varphi_{11} & \varphi_{12} \\ \varphi_{21} & \varphi_{22} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \varphi_{22} & \varphi_{23} \\ \varphi_{32} & \varphi_{33} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \varphi_{33} & \varphi_{31} \\ \varphi_{13} & \varphi_{11} \end{vmatrix} \qquad [3]$$

$$\Phi_{III} = \begin{vmatrix} \varphi_{11} & \varphi_{12} & \varphi_{13} \\ \varphi_{21} & \varphi_{22} & \varphi_{23} \\ \varphi_{31} & \varphi_{32} & \varphi_{33} \end{vmatrix} \qquad [4]$$

*) Vortrag, gehalten auf der Arbeitssitzung des Fachausschusses Rheologie im VDI in Marburg/Lahn am 5. 3. 1954.

Infolge der vorauszusetzenden Inkompressibilität der Flüssigkeit gilt ferner (3)

$$\Phi_I = div\,\mathfrak{v} = 0 \qquad [5]$$

Wird die Zähigkeit der newtonschen Flüssigkeit mit η bezeichnet, so gibt der Ausdruck (2); (3)

$$q = 2\eta \cdot (\Phi^2)_I \qquad [6]$$

die pro Volumen- und Zeiteinheit in der Substanz dissipierte Reibungswärme an. Mit der Identität (3)

$$(\Phi^2)_I = \Phi^2{}_I - 2\,\Phi_{II} \qquad [7]$$

und mit Rücksicht auf [5] kann [6] in der Form

$$q = -4\,\eta \cdot \Phi_{II} \qquad [8]$$

geschrieben werden.

In den festgelegten Bezeichnungen lautet das Helmholtzsche Prinzip

$$Q = -4 \cdot \eta \cdot \int_v \Phi_{II} \cdot dv \qquad [9]$$

Das Integral gibt die gesamte in dem Volumen v pro Zeiteinheit dissipierte Wärmemenge Q an, die nach Helmholtz durch ein Minimum ausgezeichnet ist.

Es handelt sich hier um ein Variationsproblem, bei dem das Geschwindigkeitsfeld $\mathfrak{v}$ im Inneren des Volumens unter Berücksichtigung der Kontinuitätsgl. [5] so zu variieren ist, daß Q den kleinsten Wert annimmt. Dabei ist die Geschwindigkeitsverteilung an der Grenzfläche des Volumens als fest vorgegeben vorauszusetzen.

Mathematisch lautet das Problem

$$\delta \int_v (4\,\eta \cdot \Phi_{II} + \lambda \cdot \mathrm{div}\,\mathfrak{v}) \cdot dv = 0;\ \eta = \mathrm{const} \qquad [10]$$

mit dem Lagrange-Multiplikator λ (4). Wird die unter dem Integral stehende Funktion mit F bezeichnet:

$$F \equiv 4\,\eta \cdot \Phi_{II} + \lambda \cdot \mathrm{div}\,\mathfrak{v} \qquad [11]$$

so genügt das gesuchte Geschwindigkeitsfeld $\mathfrak{v}$ dem System der Eulerschen Differentialgleichungen (4):

$$\sum_k \frac{\partial}{\partial x_k}\left(\frac{\partial F}{\partial \frac{\partial v_i}{\partial x_k}}\right) - \frac{\partial F}{\partial v_i} = 0;\ i,k = 1,2,3 \qquad [12]$$

Die Berechnung der darin enthaltenen partiellen Ableitungen ergibt

$$\frac{\partial \Phi_{II}}{\partial \frac{\partial v_i}{\partial v_k}} = -\varphi_{ik}; \quad \frac{\partial \Phi_{II}}{\partial v_i} = 0; \qquad [13]$$

$$\frac{\partial \operatorname{div} \mathfrak{v}}{\partial \frac{\partial v_i}{\partial x_k}} = \begin{cases} 1 \text{ für } i = k; \\ 0 \text{ für } i \neq k; \end{cases} \quad \frac{\partial \operatorname{div} \mathfrak{v}}{\partial v_i} = 0 \qquad [14]$$

sodaß man folgendes Gleichungssystem

$$4\eta \cdot \sum_k \frac{\partial \varphi_{ik}}{\partial x_k} - \frac{\partial \lambda}{\partial x_i} = 0 \qquad [15]$$

erhält, welches sich nach kurzer Umrechnung auf die Form

$$\eta \cdot \Delta v_i - \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial \lambda}{\partial x_i} = 0 \qquad [16]$$

mit

$$\Delta \equiv \sum_k \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} \qquad [16a]$$

bringen läßt. Dieses Gleichungssystem kann zu einer Vektorgleichung

$$\eta \cdot \Delta \mathfrak{v} - \frac{1}{2} \operatorname{grad} \lambda = 0 \qquad [17]$$

zusammengefaßt werden. Wird

$$\lambda = 2(p + \varrho U) \qquad [18]$$

gesetzt, wobei p — den Druck, ϱ — die Dichte und U — das Potential äußerer Massenkräfte bedeuten, so geht [17] in den Ausdruck

$$\eta \cdot \Delta \mathfrak{v} - \operatorname{grad}(p + \varrho U) = 0 \qquad [19]$$

über, der die um den Term

$$\varrho \frac{d\mathfrak{v}}{dt} = \varrho \left\{ \frac{\partial \mathfrak{v}}{\partial t} + (\mathfrak{v} \nabla) \cdot \mathfrak{v} \right\} \qquad [20]$$

verkürzte Navier-Stokessche Differentialgleichung darstellt (2).

Der Gl. [19] entnimmt man auch die allgemeinen Voraussetzungen, unter denen das Helmholtzsche Prinzip Gültigkeit besitzt*):

1. Der Fließvorgang soll so beschaffen sein, daß die substantielle Ableitung der Geschwindigkeit nach der Zeit verschwindet. Angenähert gilt das Prinzip auch bei solchen stationären Fließvorgängen ($\partial \mathfrak{v}/\partial t = 0$), bei denen die quadratischen Glieder der Geschwindigkeit $(\mathfrak{v}\nabla)\,\mathfrak{v}$ vernachlässigt werden können („schleichendes" Fließen).

2. Die etwa auf die Substanz einwirkenden Massenkräfte müssen dabei ein Potential besitzen.

II

Nunmehr soll die Voraussetzung der konstanten Zähigkeit der Substanz fallen gelassen und der beschriebene mathematische Formalismus auf das Fließen von nicht-newtonschen unelastischen Flüssigkeiten versuchsweise angewandt werden.

Da die Navier-Stokessche Differentialgleichung die Konstanz der Zähigkeit voraussetzt, benötigen wir eine sinngemäß erweiterte Differentialgleichung der Dynamik.

Es seien

$\mathfrak{P}$ — der vollständige Spannungstensor
$\mathfrak{P}'$ — der Spannungsdeviator
J — der Einheitstensor,

wobei zwischen diesen Größen die Beziehung

$$\mathfrak{P} = \mathfrak{P}' - p \cdot J \qquad [21]$$

besteht (2).

Zur Herleitung der benötigten erweiterten Gleichung der Dynamik gehen wir von der Differentialgleichung

$$\varrho \cdot \frac{d\mathfrak{v}}{dt} = \operatorname{div} \mathfrak{P} - \varrho \cdot \operatorname{grad} U \qquad [22]$$

aus, die als Ausgangsbeziehung für die Ableitung der Navier-Stokesschen Gleichung dient und an die Konstanz der Zähigkeit nicht gebunden ist (2).

Mit [21] folgt daraus

$$\varrho \frac{d\mathfrak{v}}{dt} = \operatorname{div} \mathfrak{P}' - \operatorname{grad}(p + \varrho U) \qquad [23]$$

Wir beschränken uns auf die Behandlung von solchen nicht-newtonschen Flüssigkeiten, bei denen, analog zu den newtonschen Flüssigkeiten, der Spannungsdeviator $\mathfrak{P}'$ und der Tensor der Deformationsgeschwindigkeit Φ einander ähnlich und koaxial gerichtet sind*).

In diesem Falle gilt die Beziehung

$$\mathfrak{P}' = 2\eta \cdot \Phi \qquad [24]$$

wobei die skalare Größe η nunmehr eine veränderliche, von dem herrschenden lokalen Deformationszustand abhängende Viskosität bedeutet.

Aus [23] und [24] folgt die uns hier interessierende Gleichung

$$\varrho \cdot \frac{d\mathfrak{v}}{dt} = 2 \operatorname{div}(\eta \Phi) - \operatorname{grad}(p + \varrho U), \qquad [25]$$

die für η = const in die Navier-Stokessche Gleichung übergeht. Diese Beziehung soll im weiteren als verallgemeinerte Navier-Stokessche Differentialgleichung bezeichnet werden.

*) Daß dieses Prinzip auch in gewissen weiteren Spezialfällen Gültigkeit besitzt, ist in dem uns beschäftigenden Zusammenhang unwesentlich, so daß hier nicht näher darauf eingegangen wird (2).

*) Wird die Voraussetzung der Ähnlichkeit zwischen $\mathfrak{P}'$ und Φ fallengelassen werden, so stellt η ebenfalls einen zu $\mathfrak{P}'$ und Φ koaxial gerichteten Tensor dar.

Bei den einfachen laminaren Strömungen, die gewöhnlich zur Viskosimetrie herangezogen werden, artet die Beziehung [24] zu einer skalaren Gleichung aus, und es wird, gemäß dem Grundpostulat der Rheologie die Viskosität η als eine stoffspezifische Funktion der Schubspannung bzw. der Deformationsgeschwindigkeit aufgefaßt (8).

Im Falle eines allgemeinen Fließvorganges, welcher die Tensorendarstellung erfordert, ist die Durchführung der in dem erwähnten Postulat enthaltenen Konzeption etwas schwieriger, und wir wollen uns vorerst mit der Erörterung dieser Frage befassen.

Offensichtlich wird die Viskosität der nicht-newtonschen Flüssigkeiten nur durch die Gestalt der Tensoren, nicht aber durch die räumliche Orientierung ihrer Hauptachsen beeinflußt. (Vgl. hierzu (5)). Da die Gestalt eines symmetrischen Tensors durch seine 3 skalaren Invarianten eindeutig bestimmt ist (3), kann auch die Viskosität nur von den Invarianten des Tensors der Deformationsgeschwindigkeit bzw. des Spannungsdeviators abhängen, wobei wir im Hinblick auf die spätere Verwendung die Darstellung durch die Invarianten des Φ-Tensors benutzen wollen*). Da nach [5] die erste Invariante Φ_I wegen der Inkompressibilität verschwindet, gilt für die Viskosität die allgemeine Beziehung

$$\eta = f(\Phi_{II}; \Phi_{III}) \qquad [26]$$

*) Daß die Beziehung [26] auf die Form

$$\eta = f_1(\Psi'_{II}; \Psi'_{III})$$

gebracht werden kann, sei hier kurz gezeigt: aus [24] geht hervor, daß alle Elemente von Ψ' sich um den Faktor 2η von den entsprechenden Elementen des Φ-Tensors unterscheiden. Daraus ergibt sich folgende Beziehung zwischen den Invarianten der beiden Tensoren:

$$\Psi'_{II} = (2\eta)^2 \cdot \Phi_{II}; \quad \Psi'_{III} (2\eta)^3 \cdot \Phi_{III}$$

In Verbindung mit [26] können diese Beziehungen als ein Gleichungssystem für Φ_{II}; Φ_{III} aufgefaßt werden, dessen Auflösung

$$\Phi_{II} = F_2(\Psi'_{II}; \Psi'_{III}); \quad \Phi_{III} = F_3(\Psi'_{II}; \Psi'_{III})$$

lauten möge. Setzt man die letzten Gleichungen in [26], so ergibt sich daraus die vorangestellte Abhängigkeit der Viskosität von den Invarianten des Spannungsdeviators.

Nunmehr kann der Versuch unternommen werden, das Helmholtzsche Prinzip, welches für die newtonschen Flüssigkeiten aufgestellt worden ist, auf das Fließen der nicht-Newtonschen Flüssigkeiten anzuwenden; das Variationsproblem lautet in diesem Falle:

$$\delta \int_v \{ 4\eta(\Phi_{II}; \Phi_{III}) \cdot \Phi_{II} + \lambda \cdot \operatorname{div} v \} \cdot dv = 0 \qquad [27]$$

Daraus ergibt sich ein System von Eulerschen Differentialgleichungen

$$4 \cdot \sum_k \frac{\partial}{\partial x_k} \left\{ \left(\frac{\partial \eta}{\partial \Phi_{II}} \cdot \Phi_{II} + \eta \right) \cdot \frac{\partial \Phi_{II}}{\partial \frac{\partial v_i}{\partial x_k}} + \frac{\partial \eta}{\partial \Phi_{III}} \cdot \Phi_{II} \cdot \frac{\partial \Phi_{III}}{\partial \frac{\partial v_i}{\partial x_k}} \right\} + \frac{\partial \lambda}{\partial x_i} = 0 \qquad [28]$$

oder in Verbindung mit [13]

$$-4 \cdot \sum_k \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\eta \varphi_{ik} \right) + \frac{\partial \lambda}{\partial x_i} + 4 \cdot \sum_k \frac{\partial}{\partial x_k} \left\{ \Phi_{II} \cdot \left(\frac{\partial \eta}{\partial \Phi_{III}} \frac{\partial \Phi_{III}}{\partial \frac{\partial v_i}{\partial x}} - \frac{\partial \eta}{\partial \Phi_{II}} \cdot \varphi_{ik} \right) \right\} = 0 \qquad [28a]$$

Die beiden ersten Terme dieser Gleichung stimmen mit der Gl. [25] überein, sofern die generelle Voraussetzung $dv/dt = 0$ berücksichtigt wird. Da der letzte Term von [28a] im allgemeinen jedoch nicht verschwindet, folgt daraus, daß [28a] nicht auf die Gl. [25] reduziert werden kann. Damit ist nun bewiesen, daß das Helmholtzsche Problem notwendigerweise an die Voraussetzung der konstanten Zähigkeit gebunden ist. Dieser Sachverhalt ist in einer früheren Arbeit (6) am Beispiel der Couette-Strömung illustriert worden.

III

Es soll nun ein mathematisches Variationsproblem aufgestellt werden, welches folgende Bedingungen erfüllt: Es soll auf das Fließen sowohl der nicht-newtonschen als auch der newtonschen Flüssigkeiten anwendbar sein.

Das Problem soll zu der um $\varrho \cdot dv/dt$ verkürzten, verallgemeinerten Navier-Stokesschen Differentialgleichung [25] führen.

Für den Fall $\eta = \text{const}$ soll dieses Problem in das Helmholtzsche Prinzip übergehen.

Es ist leicht einzusehen, daß diesen Forderungen das Variationsproblem

$$\int_v \chi(\Phi_{II}) \cdot dv = \text{Min.} \qquad [29]$$

mit

$$\chi(\Phi_{II}) = \int_0^{\Phi_{II}} \eta \cdot d\Phi_{II} \qquad [30]$$

entspricht, wenn man ferner eine Substanz voraussetzt, für die η nur von Φ_{II} abhängig ist:

$$\eta = f(\Phi_{II}), \qquad [31]$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \Phi_{III}} = 0 \qquad [31a]$$

Die Variationsaufgabe [29] lautet dann vollständig*):

$$\delta \int_v \{4\,\chi(\Phi_{II}) + \lambda \cdot \operatorname{div} \mathfrak{v}\} \cdot dv = 0 \qquad [32]$$

Daraus geht das System der Eulerschen Differentialgleichung hervor

$$4 \cdot \sum_k \frac{\partial}{\partial x_k}\left(\frac{d\chi}{d\Phi_{II}} \cdot \frac{\partial \Phi_{II}}{\partial \frac{\partial v_i}{\partial x_k}}\right) + \frac{\partial \lambda}{\partial x_i} = 0 \qquad [33]$$

welches in Verbindung mit [30] in

$$-4 \cdot \sum_k \frac{\partial}{\partial x_k}(\eta\, \varphi_{ik}) + \frac{\partial \lambda}{\partial x_i} = 0 \qquad [33a]$$

übergeht. Daraus folgt die Vektorbeziehung

$$2 \operatorname{div}(\eta\, \Phi) - \frac{1}{2} \operatorname{grad} \lambda = 0, \qquad [34]$$

die mit der verallgemeinerten Navier-Stokesschen Differentialgleichung [25] übereinstimmt ($d\mathfrak{v}/dt = 0$;!), wenn wie in [18] $\lambda = 2\,(p + \varrho\, U)$ gesetzt wird, womit das aufgestellte Variationsprinzip [29] bewiesen ist. Es ist ferner ersichtlich, daß dieses Problem bei $\eta = \text{const}$ unmittelbar in das Problem [9] übergeht, so daß in der Tat [29] eine sinngemäße Erweiterung des Helmholtzschen Prinzips darstellt.

Als Beispiel soll hier die Couette-Strömung zwischen zwei koaxialen Zylindern behandelt werden; es seien:

$\omega(r)$ — die Winkelgeschwindigkeit der Flüssigkeit im Abstand r von der Zylinderachse

R_1, R_2 — der innere und der äußere Radius der angrenzenden Zylinder

Ω — die Winkelgeschwindigkeit des äußeren Zylinders.

Der Tensor der Deformationsgeschwindigkeit Φ ist für die Couette-Strömung in Zylinderkoordinaten durch die Matrix

$$\Phi = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} r\omega_r & 0 \\ \frac{1}{2} r\omega_r & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad \left(\omega_r \equiv \frac{d\omega}{dr}\right) \qquad [35]$$

gegeben, so daß für Φ_{II} sich der Ausdruck

$$\Phi_{II} = -\frac{1}{4}(r\omega_r)^2 \qquad [36]$$

ergibt. Die Kontinuitätsgl. [5] wird hier — wie man es durch das Anschreiben von Φ_I feststellt — identisch zu Null; das entsprechende Variationsproblem [32] lautet daher

$$\delta \int_{R_1}^{R_2} 2\pi r \cdot \chi \cdot dr = 0, \qquad [37]$$

wobei die Funktion χ durch [31] und [36] festgelegt ist. Als zu variierende Größe tritt hier die Winkelgeschwindigkeit ω in Abhängigkeit von r auf.

Die dazugehörige Eulersche Diff.- Gleichung lautet

$$\frac{d}{dr}\left(\frac{\partial (r\chi)}{\partial \omega_r}\right) = 0. \qquad [38]$$

Sie geht mit [30] und [36] in

$$(\eta \cdot r^3 \omega_r)_r = 0 \qquad [39]$$

über. Da bei der Couette-Strömung die Beziehung [24] in

$$\tau = \eta \cdot (r\omega_r) \qquad [40]$$

ausartet, wobei τ die Schubspannung und $(r\omega_r)$ die Deformationsgeschwindigkeit bedeuten, folgt aus [39]

$$(\tau \cdot r^2)_r = 0. \qquad [41]$$

Daraus ergibt sich ferner die Beziehung

$$\frac{d\tau}{\tau} + \frac{2\,dr}{r} = 0. \qquad [42]$$

Andererseits folgt aus [40] durch Integration der Ausdruck

$$\Omega = \omega(R_2) - \omega(R_1) = \int_{R_1}^{R_2} \frac{\tau}{\eta} \cdot \frac{dr}{r},$$

der in Verbindung mit [42] in

$$\Omega = -\frac{1}{2} \int_{\tau_1}^{\tau_2} \frac{d\tau}{\eta} \qquad [43]$$

umgeformt werden kann.

Aus [41] entsteht ferner nach Integration die Gleichung

$$\tau r^2 = \text{const} = \frac{M}{2\pi}, \qquad [44]$$

wobei M das übertragene Drehmoment, bezogen auf die Längeneinheit der Zylinder bedeutet. Es folgt daraus noch die Beziehung

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} = \left(\frac{R_1}{R_2}\right)^2 \equiv \alpha^2 < 1, \qquad [45]$$

so daß sich aus [41] in Verbindung mit [43] endlich die bekannte Beziehung [7]

$$\Omega = \frac{1}{2} \int_{\alpha^2 \tau_1}^{\tau_1} \frac{d\tau}{\eta} = \frac{1}{2} \int_{\alpha^2 \tau_1}^{\tau_1} \frac{f(\tau)}{\tau} \cdot d\tau \qquad [46]$$

mit

*) Der an sich unwesentliche Faktor 4 ist zum Unterstreichen der Analogie zu Gl. [10] hinzugefügt.

$$\tau_1 = \frac{M}{2\pi \cdot R_1^2} \qquad [47]$$

ergibt, wobei

$$f(\tau) \equiv r \cdot \omega_r \qquad [48]$$

die als eine Funktion von τ aufgefaßte Deformationsgeschwindigkeit bedeutet.

IV

Wir haben uns bisher nur mit der rein mathematischen Frage befaßt, das Fließen der nicht-newtonschen Flüssigkeiten in Anlehnung an das Prinzip von Helmholtz durch ein erweitertes Variationsproblem zu beschreiben. Nunmehr soll uns die physikalische Interpretation des aufgestellten Variationsproblems [29] und die damit zusammenhängende Voraussetzung [31] beschäftigen.

Zu diesem Zweck knüpfen wir an eine frühere Veröffentlichung (6) an, in der die allgemein-physikalische Untersuchung zu der Feststellung führte, daß die rheologischen Erscheinungen als eine Folge der mechanisch-thermodynamischen Wechselwirkung gedeutet werden können.

Wir gehen von den dort entwickelten Beziehungen [20] und [22]*)

$$\delta \int_v \{ g(\eta) - 2\eta \cdot \Phi_{II} \} \cdot dv = 0 \qquad [49]$$

und

$$\frac{dg}{d\eta} \quad 2 \cdot \Phi_{II} = 0 \qquad [50]$$

aus, wobei $g(\eta)$ eine stoffspezifische Funktion bedeutet. Es soll nun eine Verbindung zwischen dem Variationsproblem [29] und der Beziehung [49] aufgezeigt werden:

Aus [50] geht durch die Integration

$$g - g_o = 2 \cdot \int_{\eta_o}^{\eta} \Phi_{II} \cdot d\eta$$

hervor; mit dem Null-Index bezeichnen wir den Grenzzustand bei verschwindendem Tensor der Deformationsgeschwindigkeit $\Phi \to 0$, so daß η_o die sog. „Anfangsviskosität" bedeutet (8). Durch partielle Integration folgt ferner daraus die Beziehung

$$g - g_o = 2\{\eta \Phi_{II} - \eta_o \cdot (\Phi_{II})_o\} - 2 \int_{(\Phi_{II})_o}^{\Phi_{II}} \eta \cdot d\Phi_{II}, \qquad [51]$$

die mit Rücksicht auf

$$(\Phi_{II})_o = 0$$

zu dem Ausdruck

$$g - 2\eta \cdot \Phi_{II} = g_o - 2 \int_o^{\Phi_{II}} \eta \cdot d\Phi_{II} = g_o - 2\chi(\Phi_{II})$$

führt. Setzt man den rechtsstehenden Ausdruck in [49] ein, so folgt daraus mit Rücksicht auf die Konstanz von g_o, das im Abschnitt III aufgestellte erweiterte Variationsproblem [29]

$$\delta \int_v \chi(\Phi_{II})\, dv = 0$$

Die nachgewiesene Identität zwischen dem hier aufgestellten Variationsproblem [29] und dem aus den physikalisch-phänomenologischen Betrachtungen hervorgegangenen Beziehungen [49] und [50] läßt das Heranziehen dieser physikalischen Interpretation naheliegend erscheinen.

Danach stellen das Helmholtzsche Prinzip und seine Verallgemeinerung eine spezielle Fassung des Prinzips der kleinsten Wirkung der Mechanik dar. Diese Zurückführung der Fließvorgänge der hier behandelten nicht-Newtonschen Flüssigkeiten auf das Wirkungsprinzip wird jedoch erst durch die Berücksichtigung von statistisch-energetischen Veränderungen des inneren thermodynamischen Zustandes der rheologischen Substanzen ermöglicht, die durch das Fließen der Substanzen hervorgerufen werden. Bezüglich weiterer Einzelheiten zu dieser Frage sei auf die Originalarbeit verwiesen (6).

Anschließend sei noch eine Bemerkung zu der getroffenen Voraussetzung [31] hinzugefügt: Auch die erwähnten phänomenologischen Betrachtungen führen, namentlich durch hier als [50] übernommene Beziehung zu der Annahme, daß die Viskosität der nicht-newtonschen Flüssigkeiten von der dritten Invarianten Φ_{III} unabhängig sei. Ferner ist noch zu bedenken, daß sowohl bei der in der Viskosimetrie benutzten Kapillarströmung wie auch bei der Rotations- und Axialströmung zwischen 2 konzentrischen Zylindern die dritte Invariante des Tensors der Deformationsgeschwindigkeit identisch verschwindet, so daß zumindest bei diesen Strömungsarten die Viskosität der nicht-Newtonschen Flüssigkeiten ausschließlich durch die zweite Invariante Φ_{II} beeinflußt wird. Diese Bemerkungen legen die Vermutung nahe, daß der Voraussetung [31] möglicherweise eine allgemeinere physikalische Bedeutung zukommt.

Für wertvolle Diskussionen möchte der Verfasser Herrn Dr. W. Meskat danken.

*) Das dort herangezogene doppelskalare Produkt $(\Phi \cdot\cdot \Phi) = \Psi$ ist mit der hier in [6] und [7] vorkommenden Größe $(\Phi^2)_I$ identisch (3), so daß die Beziehung $\Psi = -2\Phi_{II}$ besteht.

Zusammenfassung

Es wird für das Fließen von unelastischen nichtnewtonschen Flüssigkeiten, bei denen der Tensor der Deformationsgeschwindigkeit und der Spannungsdeviator koaxial und einander ähnlich sind, eine Erweiterung des Helmholtzschen Prinzips durchgeführt und eine Verbindung zu den früher vorgenommenen phänomenologischen Untersuchungen hergestellt.

Literatur

1) von Helmholtz, H., Wiss. Abh., Bd. 1, S. 223 (Berlin).
2) Müller, W., Einführung in die Theorie der zähen Flüssigkeiten (Leipzig 1932).
3) Lagally, M., Vorlesung über Vektor-Rechnung (Leipzig 1945).
4) Baule, B., Mathematik d. Naturwissenschaftlers u. Ingenieurs, Bd. 5, (Zürich 1953). [(1948).
5) Rivlin, R. S., Proc. Roy. Soc. **193** (A), 260
6) Pawlowski, J., Kolloid-Z. **131**, 11, (1953).
7) Krieger, J. M. und S. H. Maron, J. Appl. Phys. **23**, 147 (1952).
8) Philippoff, W., Viskosität der Kolloide (Dresden und Leipzig 1943).

Ergänzungen zum Maxwellschen Ansatz für elastisch-zähe Stoffe. Verdrehung mit instationärer Spannungsänderung als Beispiel*)

Von C. Torre (Wien)

(Eingegangen am 28. Mai 1954)

1. *Einleitung*

Die Fließvorgänge viskoser Stoffe werden mathematisch mit Hilfe der Bewegungsgleichung des Kontinuums, sowie mit Hilfe eines Stoffgesetzes formuliert. Hierdurch erhält man neun Gleichungen (drei Bewegungsgleichungen und sechs vom Stoffgesetz) mit neun Unbekannten (sechs Spannungen $\sigma_x, \ldots, \tau_{xz} = \tau_{zx}$ und drei Verschiebungsgeschwindigkeiten v_x, v_y, v_z). Das Stoffgesetz wird als Funktion des Spannungstensors $\mathfrak{S}$ und seiner Ableitungen nach der Zeit: $\dot{\mathfrak{S}} = d\mathfrak{S}/dt$, $\ddot{\mathfrak{S}}$, ..., sowie des Verzerrungstensors $\mathfrak{V}$ und seiner Ableitungen nach der Zeit: $\dot{\mathfrak{V}} = d\mathfrak{V}/dt$, $\ddot{\mathfrak{V}}$, ... angenommen. Diese Verbindung der physikalischen und kinematischen Stoffeigenschaften lautet allgemein (siehe z. B. Fromm (1), Gl. [4], S. 433)

$$F(\mathfrak{S}, \dot{\mathfrak{S}}, \ddot{\mathfrak{S}}, \ldots; \mathfrak{V}, \dot{\mathfrak{V}}, \ddot{\mathfrak{V}}, \ldots) = 0. \qquad [1]$$

Die Sonderfälle der Gl. [1], insbesondere ihre linearen Formen, bilden die grundlegenden Stoffgesetze der Mechanik der Kontinua, wie z. B. der Elastizitätstheorie, Hydro- und Aeromechanik usw. Nachfolgend werden wir einige Sonderfälle der Gl. [1] zunächst in allgemeiner (funktionaler) Form und dann im Abschnitt 2. die linearen Formen, die uns hier interessieren, besprechen. Wir unterscheiden Zwei-, Drei- und Mehr-Tensoren-Gesetze, je nach dem, wie Gl. [1] praktisch ausgewertet wird.

a) *Zwei-Tensoren-Gesetze*

Das einfachste Stoffgesetz folgt aus Gl. [1] als Funktion des Spannungs- und Verzerrungstensors

$$F_1(\mathfrak{S}, \mathfrak{V}) = 0. \qquad [2/1]$$

Gl. [2/1] entspricht z. B. dem elastizitätstheoretischen Ansatz, dessen lineare Form als Hookesches Gesetz bekannt ist. — Ebenso einfach ist das Stoffgesetz nach Gl. [1] des Spannungstensors und des Tensors der Verzerrungsgeschwindigkeiten, das lautet

$$F_2(\mathfrak{S}; \dot{\mathfrak{V}}) = 0. \qquad [2/2]$$

Gl. [2/2] entspricht dem Ansatz in der Hydrodynamik, dessen lineare Form als Ansatz von Newton und Stokes bekannt ist.

Formal können wir noch zwei Fälle der Zwei-Tensoren-Gesetze bilden, von welchen der erste Fall

$$F_3(\dot{\mathfrak{S}}; \mathfrak{V}) = 0 \qquad [2/3]$$

kein bisher bekanntes Stoffgesetz darstellt, während der Ansatz

$$F_3(\dot{\mathfrak{S}}; \dot{\mathfrak{V}}) = 0 \qquad [2/4]$$

insbesondere dann eine physikalische Bedeutung erhält, wenn er als das nach der Zeit abgeleitete Elastizitätsgesetz Gl. [2/1] aufgefaßt wird, d. h. $F_4 = \dot{F}_1$.

Das Stoffgesetz Gl. [2/1] wird schematisch durch eine belastete Feder, das Gesetz Gl. [2/2] durch einen belasteten Dämpfer dargestellt (siehe Mewes (2,3)). In der Literatur sind bisher bekanntlich eingehend die linearen Beziehungen dieser zwei Stoffgesetze und zwar in der Elastizitätstheorie und Hydromechanik behandelt, dagegen sind weitaus weniger Drei- und Vier-Tensoren-Gesetze mathematisch untersucht worden.

b) *Drei- und Vier-Tensoren-Gesetz*

Ein in der Literatur bekanntes Stoffgesetz ist jenes der elastisch-zähen Stoffe, das allgemein lautet

*) Vortrag, gehalten auf der Arbeitssitzung des Fachausschusses Rheologie im VDI in Marburg/Lahn am 5. 3. 1954.

$$F_5(\mathfrak{S}, \dot{\mathfrak{S}}; \mathfrak{V}) = 0. \qquad [2/5]$$

Die firmo-viskosen Stoffe werden mit der Stoffunktion

$$F_6(\mathfrak{S}; \mathfrak{V}, \dot{\mathfrak{V}}) = 0 \qquad [2/6]$$

angegeben. Die Ansätze Gl. [2/5] und [2/6] werden wir nachfolgend besprechen.

Die lineare Form der Gl. [2/5] ist als Maxwellscher Ansatz (Maxwellsche Flüssigkeit) bekannt, während für Gl. [2/6] verschiedene Benennungen vorgeschlagen sind, wie Stoff von Jeffereys (4), Voigt (5) oder Kelvin (3). Das schematische Bild des Gesetzes Gl. [2/5] besteht aus der Hintereinanderschaltung von einer Feder und einem Dämpfer (siehe Mewes (2)), Abb. 1c bzw. 1d), jenes des Gesetzes Gl. [2/6] aus der Parallelschaltung von einer Feder und einem Dämpfer. Das schematische Bild des Gesetzes Gl. [2/5] und die Ableitung der linearen Beziehungen dieser Gleichung (siehe Arbeit des Verfassers (6)) ergeben, daß nach diesem Gesetz in einem Stoff gleiche Spannungen und verschiedene Verzerrungen in seinen elastischen und zähen Anteilen herrschen. Dagegen ergibt sich aus dem zweiten schematischen Bild des Gesetzes Gl. [2/6] und der Ableitung der linearen Beziehungen dieser Gleichung (siehe die Arbeit des Verfassers (7)), daß nach diesem Gesetz in einem Stoff verschiedene Spannungen und gleiche Verzerrungen in seinem elastischen und zähen Anteilen vorkommen. Auf Grund der Überlegung über das Wesen des Spannungs- und Verzerrungszustandes überzeugt man sich leicht, daß das Gesetz Gl. [2/5] physikalisch möglich ist, während uns das Gesetz Gl. [2/6] stark idealisiert erscheint.

Da die Berechnung des Spannungs- und Verzerrungszustandes eines elastisch-zähen Stoffes nicht nur mit einem Stoffgesetz allein sondern noch mit der Bewegungsgleichung des Kontinuums

$$\nabla \cdot \mathfrak{S} = \varrho \, dv/dt \qquad [3]$$

durchgeführt wird, bei welcher die Verzerrungsgeschwindigkeiten zum Teil schon erfaßt sind, so hat Gl. [2/5] vor Gl. [2/6] den Vorteil, noch die zeitliche Spannungsänderung zu berücksichtigen.

Schließlich haben wir uns durch Berechnung einiger Sonderfälle überzeugt, daß manchmal die Ergebnisse der beiden Ansätze nicht viel voneinander abweichen. Insbesondere ergibt sich in beiden Fällen die bekannte Spannungsrelaxation. Die Einführung des Drehungstensors nach Fromm (1) hat erst Gl. [2/5] durch das Glied der zeitlichen Spannungsänderung $d\mathfrak{S}/dt$ ermöglicht.

Ohne physikalische Bedeutung scheinen die Fälle

$$F_7(\mathfrak{S}, \dot{\mathfrak{S}}; \mathfrak{V}) = 0 \text{ und } F_8(\dot{\mathfrak{S}}; \mathfrak{V}, \dot{\mathfrak{V}}) = 0 \qquad [2/7,8]$$

zu sein. Die gemeinsame Erfassung der Gesetze Gl. [2/5] und [2/6] durch das Vier-Tensoren-Gesetz

$$F_9(\mathfrak{S}, \dot{\mathfrak{S}}; \mathfrak{V}, \dot{\mathfrak{V}}) = 0 \qquad [2/9]$$

könnte aus oben erwähnten Gründen gelegentlich von Nutzen sein.

Wir haben in letzter Zeit insbesondere mit den Stoffgesetzen Gl. [2/2] für zähfeste Stoffe (8), mit Gl. [2/5] (6) und Gl. [2/6] (7) gearbeitet.

2. *Der lineare Ansatz für elastisch-zähe Stoffe*

Die praktischen Berechnungen werden mit der linearen Beziehung Gl. [2/5] durchgeführt, die lautet (siehe die Arbeit des Verfassers (6), Gl. [19])

$$\dot{\mathfrak{V}} = \frac{1}{2G}\dot{\mathfrak{S}}_0 + \frac{1}{2\mu}\mathfrak{S}_0 + \frac{1}{3}\left(\frac{\dot{\sigma}_m}{K_{el}} + \frac{\sigma_m}{K_{zf}}\right)\mathfrak{J}. \qquad [4]$$

Durch Summation der Dehnungsgeschwindigkeiten $\dot{\varepsilon}_x + \dot{\varepsilon}_y + \dot{\varepsilon}_z$ ergibt sich aus Gl. [4]

$$\nabla \cdot \mathfrak{v} = \dot{\sigma}_m/K_{el} + \sigma_m/K_{zf}. \qquad [5]$$

Gl. [5] liefert bei der Beanspruchung durch die Schubspannung $\tau_{xy}, \tau_{yz}, \tau_{zx}$ ($\sigma_x = \sigma_y = \sigma_z = 0$) eine rein kinematische Bedingung $\nabla \cdot \mathfrak{v} = 0$, die mit der Kontinuitätsgleichung für inkompressible Flüssigkeiten identisch ist.

In Gl. [4] bzw. [5] ist $\mathfrak{S}_0 = \mathfrak{S} - \sigma_m \tau$ der Deviator des Spannungstensors, $\mathfrak{J} = \mathfrak{i}\mathfrak{i} + \mathfrak{j}\mathfrak{j} + \mathfrak{k}\mathfrak{k}$ der Einstensor und $\sigma_m = (\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z)/3$ die mittlere Spannung. G ist der Schubmodul, μ der Zähigkeitskoeffizient. Der Kompressionsmodul und die Volumenviskosität lauten

$$K_{el} = \frac{2}{3} \cdot \frac{m+1}{m-2} \cdot G, \qquad K_{zf} = \frac{2}{3}\mu + \lambda. \qquad [6]$$

Dabei bedeutet m die Querzahl und λ die zweite Viskositätskonstante, die nur der Dilatationsgeschwindigkeit $\nabla \cdot \mathfrak{v}$ zugeordnet ist.

Hier werden allgemein die konvektiven Änderungen der Verzerrungen, der Geschwindigkeiten und der Spannungen, $(\mathfrak{v} \cdot \nabla)\,\mathfrak{V} = 0$, $(\mathfrak{v} \cdot \nabla)\,\mathfrak{v} = 0$ und $(\mathfrak{v} \cdot \nabla)\,\mathfrak{S} = 0$, vernachlässigt. Der Ausdruck

$(\mathfrak{v} \cdot \nabla)\,\mathfrak{S}$ stellt den inhomogenen Spannungszustand dar, der jedoch in dieser Form vernachlässigt wird, da er schon in der Bewegungsgleichung [3] linear vorkommt. Dagegen wird der Ausdruck $(\mathfrak{v} \cdot \nabla)\,\mathfrak{S}$ mit Gl. [3] quadratisch in $\mathfrak{v}$. Hiermit wird

$$\dot{\mathfrak{B}} \simeq \frac{\delta \mathfrak{B}}{\delta t}, \quad \dot{\mathfrak{v}} \simeq \frac{\delta \mathfrak{v}}{\delta t} \quad \text{und} \quad \dot{\mathfrak{S}} \simeq \frac{\delta \mathfrak{S}}{\delta t} + \frac{\delta \mathfrak{S}}{\delta \vec{\varphi}} \cdot \vec{\omega}. \tag{7}$$

Gl. [4] hat zunächst Maxwell (9) in der Form des einachsigen Spannungs- und Verzerrungszustandes vorgeschlagen. Dieser Fall ist gegenüber der physikalischen Wirklichkeit stark idealisiert, wird aber oft zur qualitativen Erklärung gewisser Vorgänge, insbesondere der Relaxation, herangezogen. Aus Gl. [4] ergibt sich hiermit

$$\dot{\varepsilon}_x = \frac{\dot{\sigma}_x}{E} + \frac{\sigma_x}{Z}, \quad E = \frac{m+1}{m} \cdot 2G, \quad Z = \frac{2\mu + 3\lambda}{\mu + \lambda} \cdot \mu\,. \tag{8}$$

E ist der Elastizitätsmodul und Z könnte dementsprechend der Zähigkeitsmodul genannt werden. Die Querzahl m entspricht der folgenden Beziehung der Zähigkeitskoeffizienten μ und

$$m \to 2 \cdot \frac{\mu + \lambda}{\lambda} \tag{9}$$

Die Elastizitätskonstanten μ und λ von Lamé stehen im gleichen Verhältnis wie in Gl. [9] zur Querzahl m (siehe Trefftz (10)), S. 49), hier sind sie die Zähigkeitskoeffizienten und haben die Dimension etwa im technischen Maßsystem kgs/cm² statt kg/cm².

Mit $m = 2$ wird nach Gl. [8/2] der Elastizitätsmodul $E = 3\,G$. Ein ähnlicher Wert des Zähigkeitsmoduls Gl. [8/3] $Z = 3\mu$ ergibt sich mit $\lambda = \infty$. Hiermit erhalten die zwei Modulen in Gl. [6] unendlich große Werte, so daß sich nach Gl. [5] $\nabla \cdot \mathfrak{v} = 0$ die Kontinuitätsgleichung für inkompressible Flüssigkeiten ergibt, während in Gl. [4] nur die letzten zwei Glieder verschwinden.

Aus Gl. [8/1] mit $\dot{\varepsilon}_x = 0$ erhält man die bekannte Gleichung für die Spannungsrelaxation

$$\sigma_x = \sigma_0\, e^{-t/T_0}, \; T_0 = \mu/G, \tag{10}$$

wobei T_0 nach Maxwell die Relaxationszeit genannt wird, σ_0 ist die Anfangsspannung zur Zeit $t = 0$. Gl. [10] ist nicht, wie oft angenommen wird, das wesentliche Ergebnis des Ansatzes von Maxwell, da man dasselbe auch aus dem linearen Ansatz der Gl. [2/6] erhält.

Bei der Beurteilung, ob ein Stoff nur elastische oder nur zähe-feste Eigenschaften besitzt, geht Fromm (11) von Gl. [4] aus, d. h. von einem im Tensor der Verzerrungsgeschwindigkeiten expliziten Ausdruck. So ergibt sich z. B., daß in Gl. [4] für $G = \infty$ (und nicht etwa $G = 0$) keine Glieder der elastischen Formänderungen mehr vorkommen. Hiermit ist der betreffende Stoff als elastisch-starr aufzufassen. Dagegen wurde bisher $G = 0$ in der nach dem Spannungstensor explizit ausgedrückten Gl. [4] angenommen und der Stoff wurde als ein Stoff ohne elastische Eigenschaften gedeutet. Ähnlich ist auch ein zäh-starrer Stoff mit $\mu = \infty$ in Gl. [4] zu beurteilen. Bei Nadai (4) (Abb. 71, 72) findet man ähnliche Vorstellungen, wobei der elastisch verformte Teil des Stabes zum fließenden Teil als elastisch-starr angenommen wurde.

Die Bewegungsgleichungen [3] sind auf die jeweiligen deformierten Koordinaten bezogen, die Spannungs-Geschwindigkeits-Beziehungen Gl. [4] auf die ursprünglichen undeformierten. Die gemeinsame Behandlung der Gl. [3] und [4] ist hier wegen der Annahme der sehr kleinen Verschiebungen erlaubt, bei denen verschiedene Differentialquotienten vernachlässigt werden können (siehe z. B. Trefftz (10), S. 63).

Mit der mittleren Verzerrungsgeschwindigkeit $\dot{\varepsilon}_m$ und dem Verzerrungsdeviator $\dot{\mathfrak{B}}_0$

$$\dot{\varepsilon}_m = \frac{1}{3} \nabla \cdot \mathfrak{v}, \; \dot{\mathfrak{B}}_0 = \dot{\mathfrak{B}} - (\tfrac{1}{3} \nabla \cdot \mathfrak{v})\,\mathfrak{J} \tag{11}$$

ergibt sich nach Gl. [4] und [5] der Ausdruck

$$\dot{\mathfrak{B}}_0 = \frac{1}{2G} \dot{\mathfrak{S}}_0 + \frac{1}{2\mu} \mathfrak{S}_0\,. \tag{12}$$

Die Form Gl. [12] ist der Maxwellschen Gl. [8/1] am meisten ähnlich.

3. *Der Drehungstensor*

Der Spannungstensor werden wir nach Fromm (1) als Funktion der Zeit t, des Ortsvektors $\mathfrak{r} = \mathfrak{i}x + \mathfrak{j}y + \mathfrak{k}z$ und des Drehwinkelvektors $\vec{\varphi} = \mathfrak{i}\varphi_{yz} + \mathfrak{j}\varphi_{zx} + \mathfrak{k}\varphi_{xy}$ angenommen und nicht wie bisher nur als Funktion von t und $\mathfrak{r}$. Die hierdurch dargestellte Spannungsänderung entspricht der unendlich kleinen Drehung, womit der Drehwinkel als Vektor mit seinen Koordinaten φ_{xy}, φ_{yz}, φ_{zx} angenommen werden kann (siehe z. B. Sommerfeld (12), S. 2). Dann lautet der Spannungstensor

$$\mathfrak{S} = \mathfrak{S}(t, \mathfrak{r}, \vec{\varphi}). \tag{13}$$

Die Ableitung des Spannungstensors Gl. [13] nach der Zeit lautet:

$$\dot{\mathfrak{S}} = \frac{\delta \mathfrak{S}}{\delta t} = \frac{\delta \mathfrak{S}}{\delta t} + \frac{\delta \mathfrak{S}}{\delta \mathfrak{r}} \mathfrak{v} + \frac{\delta \mathfrak{S}}{\delta \vec{\varphi}} \vec{\omega} . \qquad [14]$$

Statt Gl. [13] kann man auch schreiben

$$\mathfrak{S} = \mathfrak{S}(t; x, y, z; \varphi_{xy}, \varphi_{yz}, \varphi_{zx}), \qquad [15]$$

bzw.

$$\dot{\mathfrak{S}} = \frac{d\mathfrak{S}}{dt} = \frac{\delta \mathfrak{S}}{\delta t} + (\mathfrak{v} \cdot \nabla \mathfrak{r}) \mathfrak{S} + \left((\mathfrak{v} \cdot \nabla \vec{\varphi}) \right) \mathfrak{S}, \qquad [16]$$

wobei

$$\nabla_{\mathfrak{r}} = \mathfrak{i} \frac{\delta}{\delta x} + \mathfrak{j} \frac{\delta}{\delta y} + \mathfrak{k} \frac{\delta}{\delta z},$$
$$\nabla \vec{\varphi} = \mathfrak{i} \frac{\delta}{\delta \varphi_{yz}} + \mathfrak{j} \frac{\delta}{\delta \varphi_{zx}} + \mathfrak{k} \frac{\delta}{\delta \varphi_{xy}}. \qquad [17]$$

Damit ist bekanntlich

$$\nabla_{\mathfrak{r}} = \frac{\delta}{\delta \mathfrak{r}} \text{ und } \nabla \vec{\varphi} = \frac{\delta}{\delta \vec{\varphi}}. \qquad [18]$$

Hier ist $\vec{\omega}$ der Vektor der Winkelgeschwindigkeit

$$\vec{\omega} = \frac{d\vec{\varphi}}{dt} = \mathfrak{i}\omega_x + \mathfrak{j}\omega_y + \mathfrak{k}\omega_z \qquad [19]$$

mit

$$\omega_x = d\varphi_{yz}/dt, \omega_y = d\varphi_{zx}/dt, \omega_z = d\varphi_{xy}/dt. \qquad [20]$$

In Gl. [14] bzw. [16] bedeutet das erste Glied die instationäre Spannungsänderung, das zweite die konvektive Spannungsänderung bzw. den inhomogenen Spannungszustand, das wir nach Gl. [7] vernachlässigen werden ohne auf die inhomogene Spannungsänderung zu verzichten, und das dritte stellt die (rotative) Änderung des Spannungstensors infolge der Drehung dar.

Berücksichtigen wir, daß der Quotient von zwei gleichgerichteten Vektoren ein Skalar ist (diese Behauptung kann man nicht auf beliebige Vektoren verallgemeinern, weil der Quotient zweier beliebiger Vektoren nicht definiert ist),

$$\Delta t = \Delta \vec{\varphi} / \vec{\omega}, \qquad [21]$$

dann kann das dritte Glied in Gl. [14] bzw. [16] wie folgt dargestellt werden

$$\frac{\delta \mathfrak{S}}{\delta \vec{\varphi}} \vec{\omega} = \lim \frac{\Delta \mathfrak{S}}{\Delta \vec{\varphi}} \vec{\omega} = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\Delta \mathfrak{S}}{\Delta t} = \frac{d'\mathfrak{S}}{dt}. \qquad [22]$$

Dabei bedeutet d′ das nur auf die Rotation sich beziehende Differential.

Um nun den letzteren Ausdruck rechts in Gl. [22] zu berechnen, erinnern wir an den Geschwindigkeitsvektor der Drehung $\mathfrak{v} = d\mathfrak{r}/dt = \vec{\omega} \times \mathfrak{r}$ bzw. an die Geschwindigkeiten der Endpunkte des Dreibeines (i, j, ℓ) (siehe Lagally (13), S. 59)

$$\frac{d\mathfrak{i}}{dt} = \vec{\omega} \times \mathfrak{i} = \mathfrak{j}\omega_z - \mathfrak{k}\omega_y, \frac{d\mathfrak{j}}{dt} = \vec{\omega} \times \mathfrak{j} = \mathfrak{k}\omega_x - \mathfrak{i}\omega_z,$$
$$\frac{d\mathfrak{k}}{dt} = \vec{\omega} \times \mathfrak{k} = \mathfrak{i}\omega_y - \mathfrak{j}\omega_x. \qquad [23]$$

Analog kann auch die Drehung des Spannungstensors dargestellt werden

$$\frac{d'\mathfrak{S}}{dt} = \overline{\mathfrak{S}} \times \vec{\omega} . \qquad [24]$$

Die Dyade $\mathfrak{S}$ lautet

$$\mathfrak{S} = \mathfrak{i}\mathfrak{p}_{\mathfrak{i}} + \mathfrak{j}\mathfrak{p}_{\mathfrak{j}} + \mathfrak{k}\mathfrak{p}_{\mathfrak{k}} . \qquad [25]$$

Die zur Gl. [25] konjugierte Dyade $\overline{\mathfrak{S}} = \mathfrak{p}_{\mathfrak{i}} \mathfrak{i} + \ldots$ ist wegen der Symmetrie mit der Dyade $\mathfrak{S}$ gleich. Die Vektoren $\mathfrak{p}_{\mathfrak{i}}$ usw. sind, multipliziert mit der jeweiligen Fläche (wie z. B. $\mathfrak{p}_{\mathfrak{i}} f_x$ usw.), die auf den Koordinatenflächen wirkenden Kräfte. Nach der Kürzung durch f_x usw. betragen diese Vektoren bekanntlich

$$\mathfrak{p}_{\mathfrak{i}} = \mathfrak{i}\sigma_x + \mathfrak{j}\tau_{xy} + \mathfrak{k}\tau_{xz}, \mathfrak{p}_{\mathfrak{j}} = \mathfrak{i}\tau_{xy} + \mathfrak{j}\sigma_y + \mathfrak{k}\tau_{yz},$$
$$\mathfrak{p}_{\mathfrak{k}} = \mathfrak{i}\tau_{xz} + \mathfrak{j}\tau_{yz} + \mathfrak{k}\sigma_z. \qquad [26]$$

Indessen beachten wir, daß nach Gl. [25]

$$\mathfrak{p}_{\mathfrak{i}} = \mathfrak{i} \cdot \mathfrak{S}, \mathfrak{p}_{\mathfrak{j}} = \mathfrak{j} \cdot \mathfrak{S}, \mathfrak{p}_{\mathfrak{k}} = \mathfrak{k} \cdot \mathfrak{S}. \qquad [27]$$

Nach Gl. [22] und [24] ergibt sich

$$\frac{\delta \mathfrak{S}}{\delta \vec{\varphi}} \vec{\omega} = \frac{d'\mathfrak{S}}{dt} = \overline{\mathfrak{S}} \times \vec{\omega} = \mathfrak{P}_x \omega_x + \mathfrak{P}_y \omega_y + \mathfrak{P}_z \omega_z \qquad [28]$$

mit den Drehungstensoren

$$\mathfrak{P}_x = \mathfrak{j}\mathfrak{p}_{\mathfrak{k}} - \mathfrak{k}\mathfrak{p}_{\mathfrak{j}}, \mathfrak{P}_y = \mathfrak{k}\mathfrak{p}_{\mathfrak{i}} - \mathfrak{i}\mathfrak{p}_{\mathfrak{k}}, \mathfrak{P}_z = \mathfrak{i}\mathfrak{p}_{\mathfrak{j}} - \mathfrak{j}\mathfrak{p}_{\mathfrak{i}}. \qquad [29]$$

Dabei folgt nach Gl. [25], wobei wir die Gleichheit $\mathfrak{S} = \overline{\mathfrak{S}}$ beachten werden,

$$\mathfrak{P}_x = \overline{\mathfrak{S}} \times \mathfrak{i}, \mathfrak{P}_y = \overline{\mathfrak{S}} \times \mathfrak{j}, \mathfrak{P}_z = \overline{\mathfrak{S}} \times \mathfrak{k}. \qquad [30]$$

Mit der Einführung eines Tensors dritter Stufe

$$\mathfrak{P} = \overline{\mathfrak{S}} \times \mathfrak{J} = \mathfrak{P}_x \mathfrak{i} + \mathfrak{P}_y \mathfrak{j} + \mathfrak{P}_z \mathfrak{k} \qquad [31]$$

kann man den Ausdruck Gl. [22] und [24] wie folgt darstellen

$$\frac{\delta \mathfrak{S}}{\delta \vec{\varphi}} \vec{\omega} = \frac{d'\mathfrak{S}}{dt} = \overline{\mathfrak{S}} \times \vec{\omega} = \mathfrak{P} \cdot \vec{\omega} = (\overline{\mathfrak{S}} \times \mathfrak{J}) \cdot \vec{\omega} . \qquad [32]$$

Der Ausdruck $\mathfrak{P} \cdot \vec{\omega}$ ist der antimetrischen Dyade Gl. [11], S. 60 von Lagally (13) analog.

Nachfolgend wollen wir eine ähnliche Gleichungsgruppe der Gl. [23] gegenüberstellen. Zu diesem Zweck bilden wir die Ableitungen der Vektoren $\mathfrak{p}_{\mathfrak{i}}$ usw. nach der Zeit, die mit Hilfe der Gl. [27] lauten

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\,\mathfrak{p}_i}{dt} &= \vec{\omega} \times \mathfrak{p}_i = \vec{\omega} \times \mathfrak{i} \cdot \mathfrak{S} = (\mathfrak{j}\omega_z - \mathfrak{k}\omega_y) \\ \cdot \mathfrak{S} &= \mathfrak{p}_j\,\omega_z - \mathfrak{p}_f\,\omega_y,\ d'\mathfrak{p}_j/dt = \mathfrak{p}_f\,\omega_x - \mathfrak{p}_i\,\omega_z, \\ d'\mathfrak{p}_f/dt &= \mathfrak{p}_i\,\omega_y - \mathfrak{p}_j\,\omega_x. \end{aligned}\right\} \quad [33]$$

Vergleichen wir nun Gl. [33] mit Gl. [23], so ergibt sich, daß bei Drehung des Spannungstensors die Rolle der Einsvektoren i, j, f in Gl. [23] hier die Vektoren der Kräfte $\mathfrak{p}_i$, $\mathfrak{p}_j$, $\mathfrak{p}_f$ spielen. Es wäre aber unstatthaft zu behaupten, daß es sich auch hier wie in Gl. [23] um Drehung der Vektorspitzen handelt. Denn die Darstellung der Vektoren $\mathfrak{p}_i$, $\mathfrak{p}_j$, $\mathfrak{p}_f$ durch gerichtete Strecken ist nur ein Gedankending, während die gerichtete Strecke eines Ortsvektors eine unmittelbare geometrische Bedeutung hat.

In Anlehnung an die Geometrie der Raumkurven bzw. Flächentheorie sind die Koordinaten ω_x, ω_y, ω_z des Winkelgeschwindigkeitsvektors als rein gedachte „Krümmungsmaße" des Spannungstensors zu betrachten. Erst mit den Beziehungen Gl. (4) können diese auf die Formänderungen übertragen werden, was am Beispiel der Verdrehung eines Stabes mit Kreisquerschnitt gezeigt wird. Hiermit ergibt sich, daß diese Größen viel komplizierter sind, als daß man sie gleich der Schiebungsgeschwindigkeit setzen, (Fromm (1) S. 453) oder als Drehung eines Volumelementes veranschaulichen kann (Fromm 11, Abb. 1 und 2). Die Beibehaltung von ω als noch zu definierende Drehungsintensität bei ebener instationärer Strömung ist aufschlußreicher (siehe Fromm (11), Abschnitt 3).

Die Drehungstensoren Gl. [29] lauten ausführlich geschrieben

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{P}_x &= \mathfrak{i}\mathfrak{i}\tau_{xz} + \mathfrak{j}\mathfrak{j}\tau_{yz} + \mathfrak{j}\mathfrak{k}\sigma_z - \mathfrak{k}\mathfrak{i}\tau_{xy} - \mathfrak{k}\mathfrak{j}\sigma_y - \mathfrak{k}\mathfrak{k}\tau_{yz}, \\ \mathfrak{P}_y &= \mathfrak{k}\mathfrak{i}\sigma_x + \mathfrak{k}\mathfrak{j}\tau_{xy} + \mathfrak{k}\mathfrak{k}\tau_{xz} - \mathfrak{i}\mathfrak{i}\tau_{xz} - \mathfrak{i}\mathfrak{j}\tau_{yz} - \mathfrak{i}\mathfrak{k}\sigma_z, \\ \mathfrak{P}_z &= \mathfrak{i}\mathfrak{i}\tau_{xy} + \mathfrak{i}\mathfrak{j}\sigma_y + \mathfrak{i}\mathfrak{k}\tau_{yz} - \mathfrak{j}\mathfrak{i}\sigma_x - \mathfrak{j}\mathfrak{j}\tau_{xy} - \mathfrak{j}\mathfrak{k}\tau_{xz}. \end{aligned}\right\} \quad [34]$$

Das Schema der unbestimmten Produkte der Einsvektoren eines Tensors zweiter Stufe im dreidimensionalen Raum (dritten Grades)

$$\left\{\begin{matrix} \mathfrak{i}\mathfrak{i} & \mathfrak{i}\mathfrak{j} & \mathfrak{i}\mathfrak{k} \\ \mathfrak{j}\mathfrak{i} & \mathfrak{j}\mathfrak{j} & \mathfrak{j}\mathfrak{k} \\ \mathfrak{k}\mathfrak{j} & \mathfrak{k}\mathfrak{j} & \mathfrak{k}\mathfrak{k} \end{matrix}\right\} \quad [35]$$

liefert ein einfaches Hilfsmittel zur Bildung der Matrizen von Tensoren Gl. [34]

$$\mathfrak{P}_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \tau_{xz} & \tau_{yz} & \sigma_z \\ -\tau_{xy} & -\sigma_y & -\tau_{yz} \end{pmatrix}, \quad \mathfrak{P}_y = \begin{pmatrix} -\tau_{xz} & -\tau_{yz} & -\sigma_z \\ 0 & 0 & 0 \\ \sigma_x & \tau_{xy} & \tau_{xz} \end{pmatrix}, \quad \mathfrak{P}_z = \begin{pmatrix} \tau_{xy} & \sigma_y & \tau_{yz} \\ -\sigma_x & -\tau_{xy} & -\tau_{xz} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad [36]$$

Man kann auch gut mit der in der Matrixform geschriebenen Gl. [28] arbeiten

$$\frac{\delta \vec{\varphi}}{d\varphi} = \vec{\omega} = \mathfrak{S} \times \vec{\omega} = \begin{pmatrix} \tau_{xy}\omega_z - \tau_{xz}\omega_y & \sigma_y\ \omega_z - \tau_{yz}\omega_y & \tau_{yz}\omega_z - \sigma_z\ \omega_y \\ \tau_{xz}\omega_x - \sigma_x\ \omega_z & \tau_{yz}\omega_z - \tau_{xy}\omega_z & \sigma_z\ \omega_x - \tau_{xz}\omega_z \\ \sigma_x\ \omega_y - \tau_{xy}\omega_x & \tau_{xy}\omega_y - \sigma_y\ \omega_x & \tau_{xz}\omega_y - \tau_{yz}\omega_x \end{pmatrix}. \quad [37]$$

Betrachten wir nun die Beziehung Gl. [4]: die mit Gl. [14], [16] und [24] lautet

$$\dot{\mathfrak{B}} \cong \frac{\delta \mathfrak{B}}{\delta t} = \frac{1}{2G}\left[\frac{\delta \mathfrak{S}_0}{\partial t} + (\mathfrak{v} \cdot \nabla)\,\mathfrak{S}_0 + \mathfrak{S}_0 \times \vec{\omega}\right] + \frac{\mathfrak{S}_0}{2\mu} + \frac{1}{3}\left(\frac{\dot{\sigma}_m}{K_{el}} + \frac{\sigma_m}{K_{zf}}\right), \quad [38]$$

dann sehen wir, daß wir es durchwegs mit symmetrischen Tensoren zu tun haben, außer mit dem Tensor $\mathfrak{S} \times \vec{\omega}$ nach Gl. [36] und [37]. Die in Gl. [38] vorkommenden Tensoren der Verzerrungsgeschwindigkeiten und der Spannungsdeviator sind symmetrische Tensoren und wie folgt zu nehmen

$$\dot{\mathfrak{B}} \cong \frac{\delta \mathfrak{B}}{\delta t} = \left\{\begin{matrix} \frac{\delta v_x}{\delta x} & \frac{1}{2}\left(\frac{\delta v_y}{\delta x} + \frac{dv_x}{dy}\right) & \frac{1}{2}\left(\frac{\delta v_z}{\delta x} + \frac{\delta v_x}{\delta z}\right) \\ \frac{1}{2}\left(\frac{\delta v_y}{\delta x} + \frac{\delta v_x}{\delta y}\right) & \frac{\delta v_y}{\delta y} & \frac{1}{2}\left(\frac{\delta v_z}{\delta y} + \frac{\delta v_y}{\delta z}\right) \\ \frac{1}{2}\left(\frac{\delta v_z}{\delta x} + \frac{\delta v_x}{dz}\right) & \frac{1}{2}\left(\frac{\delta v_z}{\delta x} + \frac{\delta v_y}{\delta z}\right) & \frac{\delta v_z}{\delta z} \end{matrix}\right\}, \quad \mathfrak{S}_0 = \begin{pmatrix} \sigma_x - \sigma_m & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{xy} & \sigma_y - \sigma_m & \tau_{yz} \\ \tau_{xz} & \tau_{yz} & \sigma_z - \sigma_m \end{pmatrix}. \quad [39]$$

Nun müssen auch Gl. [36] und [37] auf symmetrische Tensoren zurückgeführt werden. Zu diesem Zweck betrachten wir insbesondere die Matrix Gl. [37]. Dieser Tensor muß folgende Bedingungen erfüllen: — 1. Bei der Transformation der beliebigen Richtungen (x, y, z) in die Hauptrichtungen (1, 2, 3) müssen mit den Schubspannungen auch die Schiebungsgeschwindigkeiten verschwinden. Deshalb müssen die Hauptnormalspannungen σ_x, σ_y, σ_z in den Elementen links und rechts der Hauptdiagonale der Matrix Gl. [37] gestrichen werden. Dann müssen auch — 2. die Schubspannungen in diesen Elementen

verschwinden, da diese lauter indices fremd zu den Schiebungsgeschwindigkeiten sind. Das entspricht der Forderung der Koaxialität der Verzerrungen und Schubspannungen und kommt etwa beim ebenen Verzerrungszustand zum Ausdruck: Die Schnitte parallel zu diesen Zustand werden nur durch die Hauptnormalspannungen beansprucht und Hauptnormaldehnungen deformiert, während man nach Gl. [37] die Schiebungen γ_{xz} und γ_{yz} auch als Funktion von τ_{xy} (x, y sei die Verzerrungsebene) erhalten würde.

Hiermit ergibt sich aber, daß alle Elemente links und rechts der Hauptdiagonale der Matrix Gl. [37] und ebenso der Gl. [36] verschwinden müssen und daß nur die Glieder der Hauptdiagonale

$$r\,\frac{\delta}{\delta r}\left(\frac{v_\varphi}{r}\right) = 0, \qquad \frac{\delta v_\varphi}{\delta z} = \frac{1}{G}\frac{\delta \tau_{\varphi z}}{\delta t} + \frac{\tau_{\varphi z}}{\mu}, \qquad \frac{\delta v_z}{\delta r} + \frac{\delta v_r}{\delta z} = \frac{1}{G}\frac{\delta \tau_{rz}}{\delta t} + \frac{\tau_{rz}}{\mu}. \qquad [47]$$

übrigbleiben. Da die Elemente der Hauptdiagonale nur Schubspannungen enthalten, werden in den Hauptrichtungen die Hauptdehnungen nur von den koaxialen Hauptnormalspannungen abhängig sein.

Damit ergibt sich nach Gl. [36] und [37]

$$\mathfrak{P}_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & +\tau_{yz} & 0 \\ 0 & 0 & -\tau_{yz} \end{pmatrix}, \quad \mathfrak{P}_y = \begin{pmatrix} -\tau_{xz} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & +\tau_{xz} \end{pmatrix}, \quad \mathfrak{P}_z = \begin{pmatrix} +\tau_{xy} & 0 & 0 \\ 0 & -\tau_{xy} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \qquad [40]$$

oder

$$\mathfrak{P}_x = (\mathfrak{j}\mathfrak{j} - \mathfrak{k}\mathfrak{k})\,\tau_{yz}, \quad \mathfrak{P}_y = (\mathfrak{k}\mathfrak{k} - \mathfrak{i}\mathfrak{i})\,\tau_{xz}, \quad \mathfrak{P}_z = (\mathfrak{i}\mathfrak{i} - \mathfrak{j}\mathfrak{j})\,\tau_{xy}\,; \qquad [41]$$

bzw.

$$\frac{\delta \overline{\mathfrak{S}}}{\delta \vec{\varphi}}\,\vec{\omega} = \overline{\mathfrak{S}} \times \vec{\omega} = \begin{pmatrix} \tau_{xy}\omega_z - \tau_{xz}\omega_y & 0 & 0 \\ 0 & \tau_{yz}\omega_x - \tau_{xy}\omega_z & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{xz}\omega_y - \tau_{yz}\omega_x \end{pmatrix}, \qquad [42]$$

oder

$$\overline{\mathfrak{S}} \times \vec{\omega} = \mathfrak{i}\mathfrak{i}\,(\tau_{xy}\omega_z - \tau_{xz}\omega_y) + \mathfrak{j}\mathfrak{j}\,(\tau_{yz}\omega_x - \tau_{xy}\omega_z) + \mathfrak{k}\mathfrak{k}\,(\tau_{xz}\omega_y - \tau_{yz}\omega_x). \qquad (43)$$

Nach Gl. [38] bis [43] erhält man die einzelnen Verzerrungsgeschwindigkeiten

$$\dot{\varepsilon}_x = \frac{\delta v_x}{\delta x} = \frac{1}{2G}\left[\frac{\delta(\sigma_x - \sigma_m)}{\delta t} + (\mathfrak{v}\cdot\nabla)(\sigma_x - \sigma_m) + (\tau_{xy}\omega_z - \tau_{xz}\omega_y)\right] + \frac{\sigma_x - \sigma_m}{2\mu} + \frac{1}{3}\left(\frac{\dot{\sigma}_m}{K_{el}} + \frac{\sigma_m}{K_{zf}}\right), \text{ usw.} \qquad [44]$$

$$\dot{\gamma}_{xy} = \frac{\delta v_y}{\delta x} + \frac{\delta v_y}{\delta x} = \frac{1}{G}\left[\frac{\delta \tau_{xy}}{\delta t} + (\mathfrak{v}\cdot\nabla)\,\tau_{xy} + \frac{\tau_{xy}}{\mu}\right], \text{ usw.} \qquad [45]$$

Aus Gl. [44] ergibt sich, daß die Dehnungen bzw. Verschiebungen auch von Schubspannungen beeinflußt werden. Diese Dehnungen werden nur von elastischen Anteilen des Stoffes geliefert, während sich die übliche Proportionalität der Dehnungen und Spannungen aus zähen Anteilen ergibt. Der instationären Spannungsänderung schreiben wir ohne weiteres die elastischen Anteile zu, nicht aber ganz den inhomogenen Spannungszustand $(\mathfrak{v}\cdot\nabla)\,\overline{\mathfrak{S}}$, der durch die Bewegungsgleichung (3) erfaßt wird.

4. *Verdrehung eines Stabes mit Kreisquerschnitt*

Nachfolgend wird die Verdrehung eines Stabes mit Kreisquerschnitt und mit instationärer Spannungsänderung untersucht (15). Die Stabachse fällt mit der z-Achse zusammen. Die unbekannten Größen sind: Die Spannungen τ_{rz} und $\tau_{\varphi z}$, sowie die Geschwindigkeiten v_r, v_φ, v_z. Es wird angenommen $\sigma_r = \sigma_\varphi = \sigma_z = \tau_{r\varphi} = 0$. Aus Gl. [5] ergibt sich dann

$$\frac{1}{r}\frac{\delta}{\delta t}(r v_r) + \frac{\delta v_z}{\delta z} = 0 \qquad [46]$$

ein Ausdruck, der der Kontinuitätsgleichung für inkompressible Flüssigkeiten gleich ist. Sie tritt an der Stelle der Gl. [44] auf. Weiterhin folgt aus Gl. [45] bezw. [38]

$$\frac{\delta \tau_{rz}}{\delta z} = -\varrho\frac{\delta v_r}{\delta t}, \quad \frac{\delta \tau_{\varphi z}}{\delta z} = -\varrho\frac{\delta v_\varphi}{\delta t}, \quad \frac{1}{r}\frac{\delta}{\delta r}(r\tau_{rz}) = \varrho\frac{\delta v_z}{\delta t}. \qquad [48]$$

Die negativen Vorzeichen in Gl. [48/1, 2] können allgemein als verzögernde Wirkung der Masse gedeutet werden, ähnlich wie bei Drehschwingungen im Gebiete der elastischen Formänderungen: $J_p d^2\varphi/dt^2 = -k\cdot\varphi$. Andererseits wird das negative Vorzeichen in Gl. [48/1] tatsächlich durch Gl. [46] gefordert; denn differenzieren wir Gl. [48/3] nach z und setzen diese in Gl. [48/1], so ergibt sich wieder Gl. [46].

Gl. [47/1] und [46] sind rein kinematische Beziehungen, während Gl. [47/2, 3] von physikalischer Bedeutung sind. Diese liefern zwei Gleichungen mit fünf Unbekannten. Hierzu kommen noch drei dynamische Grundgleichungen [3], die ohne konvektive Glieder $(\mathfrak{v}\cdot\nabla)\,\mathfrak{v} = 0$ und ohne Massenkräfte lauten

Das negative Vorzeichen in Gl. [48/2] erfolgte nur, um ähnliche Ergebnisse wie nach Gl. [48/1, 3] zu erhalten. Die Annahme des negativen Vorzeichens in Gl. [48/3] statt in Gl. [48/1] würde den physikalischen Forderungen nicht entsprechen.

Durch Elimination der Schubspannungen in Gl. [47/2, 3] und [48] erhalten wir unter Beachtung der kinematischen Nebenbedingungen Gl. [46] und [47/1] drei partielle Differentialgleichungen vom elliptischen Typus in v_φ, v_r und v_z, die lauten

$$\frac{\delta^2 v_\varphi}{\delta z^2} + \frac{1}{c^2}\frac{\delta^2 v_\varphi}{\delta t^2} + \frac{1}{V}\frac{\delta v_\varphi}{\delta t} = 0 \text{ mit } v_p = rZ(z)\,T(t), \quad [49]$$

$$\frac{\delta^2 v_r}{\delta z^2} - \frac{\delta}{\delta r}\left[\frac{1}{r}\frac{\delta}{\delta r}(r v_r)\right] + \frac{1}{c^2}\frac{\delta^2 v_r}{\delta t^2} + \frac{1}{\nu}\frac{\delta v_r}{\delta t} = 0, \quad [50]$$

$$\frac{\delta^2 v_z}{\delta z^2} - \frac{1}{r}\frac{\delta}{\delta r}\left(r\frac{\delta v_z}{\delta r}\right) + \frac{1}{c^2}\frac{\delta^2 v_z}{\delta t^2} + \frac{1}{\nu}\frac{\delta v_z}{\delta t} = 0. \quad [51]$$

Die Lösungen dieser Gleichungen mit Hilfe der Separationsansätze —wie z. B. $v_z = Z(z)\,T(t)\,R(r)$ oder [Gl. 49/2] — lauten

$$v_\varphi = r\,(C\,\mathfrak{Sin}\,\lambda_2 z + D\,\mathfrak{Cos}\,\lambda_2 z)\sin\lambda_2 ct\, e^{-c^2t/2\nu}, \quad [52]$$

$$v_r = -\frac{\lambda'}{\lambda}(A\,\mathfrak{Cos}\,\lambda' z + B\,\mathfrak{Sin}\,\lambda' z)\,[-iJ_1(i\lambda r)]\sin\lambda_1 ct\, e^{-c^2t/2\nu}, \quad [53]$$

$$v_z = (A\,\mathfrak{Sin}\,\lambda' z + B\,\mathfrak{Cos}\,\lambda' z)\,J_0(i\lambda r)\sin\lambda_1 ct\, e^{-c^2t/2\nu}, \text{ mit } \lambda'^2 = \lambda^2 + \lambda_1^2,\ \nu = \mu/\varrho. \quad [54]$$

J_0 und J_1 sind Besselsche Funktionen erster Art und nullter bzw. erster Ordnung (14)

$$J_0(i\lambda r) = \sum_{k=o}^{\infty}\frac{1}{k!\,k!}\left(\frac{\lambda r}{2}\right)^{2k} \quad [-iJ_1(i\lambda r)] = \sum_{k=o}^{\infty}\frac{1}{k!\,(1+k)!}\left(\frac{\lambda r}{2}\right)^{2k+1}, \quad [55]$$

bzw. für eine beliebige Ordnung p

$$J_p(i\lambda r) = \frac{1}{p!}\left(\frac{1}{2}i\lambda r\right)^p \sum_{k=o}^{\infty}\frac{p}{k!\,(k+p)!}\left(\frac{\lambda r}{2}\right)^{2k}, \quad [56]$$

Die Verschiebungen erhalten wir aus Zeitintegralen der Gl. [52], [53] und [54] — wie z. B. $u = \int_0^t v_r\,dt$ usw. — wobei die Integrationsfunktion $f(r, z)$ in allen Ausdrücken für die Verschiebungen u, v, w weil physikalisch unbedeutend vernachlässigt wird,

$$u = -\frac{\lambda'}{\lambda}(A\,\mathfrak{Cos}\,\lambda' z + B\,\mathfrak{Sin}\,\lambda' z)\,[-iJ_1(i\lambda r)]\,\frac{2T_0}{1+(2T_0\lambda_1 c)^2}\left\{(2T_0\lambda c_1) - [\sin\lambda_1 ct + (2T_0\lambda_1 c)\cos\lambda_1 ct]\cdot e^{-c^2t/2\nu}\right\}, \quad [57]$$

$$v = r\,(C\,\mathfrak{Sin}\,\lambda_2 z + D\,\mathfrak{Cos}\,\lambda_2 z)\,\frac{2T_0}{1+(2T_0\lambda_2 c)^2}\left\{(2T_0\lambda_2 c) - [\sin\lambda_2 ct + (2T_0\lambda_2 c)\cos\lambda_2 ct]\cdot e^{-c^2t/2\nu}\right\}, \quad [58]$$

$$w = (A\,\mathfrak{Sin}\,\lambda' z + B\,\mathfrak{Cos}\,\lambda' z)\,J_0(i\lambda r)\,\frac{2T_0}{1+(2T_0\lambda_1 c)^2}\left\{(2T_0\lambda_1 c) - [\sin\lambda_1 ct + (2T_0\lambda_1 c)\cos\lambda_1 ct]\cdot e^{-c^2t/2\nu}\right\}. \quad [59]$$

Die Schubspannungen erhält man aus Gl. [48/2, 3] mit Gl. [52], [54]. Bei der Kontrolle nach Gl. [47/2, 3] muß die Kürzung der sehr kleinen Größe $(1/2\,T_0)^2$ im Ausdruck $\sin\lambda_1 ct : \sqrt{(\lambda_1 c)^2 - (1/2\,T_0)^2} \cong \lambda_1 c$ beachtet werden. Gl. [48/3] wurde in den Grenzen von r bis $r = a$ integriert. Bei der Integration der Gl. [48/2] wurde die Integrationsfunktion $f(r, t)$ außer acht gelassen. Die Schubspannungen erhält man hiermit

$$\tau_{rz} = \frac{G}{2\lambda V}(A\,\mathfrak{Sin}\,\lambda' z + B\,\mathfrak{Cos}\,\lambda' z)\,\{[-(iJ_1(i\lambda a)] - [-iJ_1(i\lambda r)]\}\,[(2T_0\lambda_1 c)\cos\lambda_1 ct - \sin\lambda_1 ct]\,e^{-c^2t/2\nu} \quad [60]$$

$$\tau_{\varphi z} = -\frac{Gr}{2\lambda_2\nu}(C\,\mathfrak{Cos}\,\lambda_2 z + D\,\mathfrak{Sin}\,\lambda_2 z)\,[(2T_0\lambda_2 c)\cos\lambda_2 ct - \sin\lambda_2 ct]\,e^{-c^2t/2\nu} \quad [61]$$

Das Drehmoment ergibt sich aus Gl (61) wie folgt

$$M = \int_0^r\int_0^{2\pi}(\tau_{\varphi z}\cdot r\,dr\,d\varphi)\,r = -\frac{G}{\lambda_2\nu}(C\,\mathfrak{Cos}\,\lambda_2 z + D\,\mathfrak{Sin}\,\lambda_2 z)\frac{\pi r^4}{4}[(2T_0\lambda_2 c)\cos\lambda_2 ct - \sin\lambda_2 ct]\,e^{-c^2t/2\nu} \quad [62]$$

Die Berechnung der Konstanten C und D wird erstens zum Belastungsbeginn $t = 0$ erfolgen, sowie an der Stelle $z = l$ und $r = a$, wo das Moment $M = M_l$ herrscht, dessen Größe von der Materialprüfmaschine registriert wird. Zweitens an der Stelle $z = 0$ zur Zeit $t_0 = 1/\lambda^2_2\,\nu \cong 10^{-12}$ sec $\cong 0$. Das ist ungefähr die Zeit der Ausbreitung des Momentes M_l von $z = l$ bis $z = 0$. Sie ergibt sich aus dem stationären Belastungsfall (siehe (6), S. 66). Hiermit erhält man nach Gl. [62] zwei Gleichungen mit zwei unbekannten Konstanten C und D

$$M_l = -\frac{\pi a^4}{2}\frac{\mu c}{v}(C\,\mathfrak{Cos}\,\lambda_2 l + D\,\mathfrak{Sin}\,\lambda_2 l), \quad [63]$$

$$M_l = -\frac{\pi a^4}{2}\frac{\mu c}{v}C. \quad [64]$$

Aus Gl. [63] und [64] folgt

$$C = -\frac{2M_l}{\pi a^4}\frac{v}{\mu c},\quad D = -C\cdot\frac{\mathfrak{Cos}\,\lambda_2 l - 1}{\mathfrak{Sin}\,\lambda_2 l}. \quad [65]$$

Nach Gl. [62] und [65] lautet das Moment

$$M = \frac{M_l}{2\,T_0\,\lambda_2 c}\left(\frac{r}{a}\right)^4(\mathfrak{Cos}\,\lambda_2 z - \frac{\mathfrak{Cos}\,\lambda_2 l - 1}{\mathfrak{Sin}\,\lambda_2 l}\mathfrak{Sin}\,\lambda_2 z)\,[(2\,T_0\,\lambda_2 c)\cos\lambda_2 ct - \sin\lambda_2 ct]\,e^{-c^2t/2v}. \quad [66]$$

$$\tau_{\varphi z} = \frac{M_l\,Gr}{\lambda_2\,\mu c\pi a^4}\,(\mathfrak{Cos}\,\lambda_2 z - \frac{\mathfrak{Cos}\,\lambda_2 l - 1}{\mathfrak{Sin}\,\lambda_2 l}\mathfrak{Sin}\,\lambda_2 z)\,[(2\,T_0\,\lambda_2 c)\cos\lambda_2 ct - \sin\lambda_2 ct]\,e^{-c^2t/2v}. \quad [67]$$

Aus Gl. [52] bis [66] sieht man, daß die periodischen Kreisfunktionen nur in den Zeitveränderlichen auftreten, während die Veränderliche z nur in den nichtperiodischen Hyperbelfunktionen vorkommt, entgegen den elastokinetischen Berechnungen. Die Geschwindigkeiten Gl. [52] bis [54] ändern sich nach einer einfachen sinus-Funktion, alle andere Größen werden durch Übereinanderlagerung von Kreisfunktionen in Schwingungen versetzt.

Die in Gl. [54] auftretende Besselsche Funktion $J_0\,(i\lambda r)$ besagt, daß auch bei Verdrehung eines Stabes mit Kreisquerschnitt entgegen den Ergebnissen der Elastizitätstheorie die Querschnitte nicht eben bleiben, sondern sich nach der J_0-Funktion schalenförmig verformen. Behalten wir nur die ersten zwei Glieder der Reihe Gl. [55/1] bei, dann wird der Querschnitt die Gestalt eines Paraboloides annehmen, gleich der Oberfläche einer in einem Eimer drehenden Flüssigkeit.

Die Schwingungsdauer $t_0 = 2\,\pi/\lambda_2\,c =$ (oder $2\,\pi/\lambda_1\,c$) $= 6{,}28\cdot 10^{-4}$ sek ist sehr klein. Die Schwingungen nach der Aufbringung des Momentes gehen also sehr rasch vor sich. Der Abbau dieser Schwingungen ist dagegen langsamer, was sich aus der Relaxationszeit $T_0 = \nu/c^2 = 10^{16+18}/10^{12} = 10^4$ bis 10^6 sec (1/2 bis 10 Tage) ergibt. Nach der sehr langen Zeit ($t = \infty$) klingen die Geschwindigkeiten Gl. [52] bis [54], die Spannungen Gl. [60] und [61] und das Moment Gl. [66] vollständig ab, während die Verschiebungen Gl. [57] bis [59] einem endlichen Wert zustreben. Von der Zeit $t = 0$ an nehmen die Verschiebungen zu, was dann eine Intensitätsverminderung des Momentes und der Schubspannungen verursacht.

Mit den Konstanten Gl. [65] erhält man die Schubspannung Gl. [62]

Die Berechnungen der Konstanten A und B könnte einfach nach Gl. [59] geschehen, wenn die Verlängerungen w_l an der Stelle $z = l$ und w_0 an der Stelle $z = 0$ bekannt wären. Der erste Wert läßt sich durch die Messung ermitteln, während der zweite unbestimmt ist. $w_0 = 0$ bedeutet, daß der Endquerschnitt $z = 0$ eben bleibt, was nur als eine rechnerische Annahme (siehe (6), S. 67) gedeutet werden kann. Der Weg zur Ermittlung dieser Konstanten kann auch über die Winkelgeschwindigkeit ω_r wie in unserer Arbeit Anm. 6, S. 68 führen, welcher für den Fall der instationären Spannungsänderung größere Rechenarbeit erfordert.

Zum Schluß möchten wir noch die Berechnung der Winkelgeschwindigkeiten ω_r und ω_φ angeben. Aus Gl. [44] bzw. [38] ergibt sich die Radial- und Tangentialdehnung

$$\frac{\delta v_r}{\delta r} = -\frac{\tau_{rz}}{2G}\omega_\varphi, \quad \frac{v_r}{r} = \frac{\tau_{\varphi z}}{2G}\omega_r. \quad [68]$$

Aus Gl. [68], [52], [53], [60] und [61] kann man die Winkelgeschwindigkeiten berechnen.

Literatur

1) Fromm, H., Ing.-Arch. **4**, 432 (1933).
2) Mewes, E., Kolloid-Z. **130**, 120 (1953).
3) Mewes, E., Z. angew. Math. Mech. **32**, 261 (1952).
4) Nadai, A., Österr. Ing. Arch. **3**, 261 und 421 (1949); **5**, 182 (1951).
5) Alfrey, T. und P. Doty, J. appl. Phys. **16**, 700 (1945).
6) Torre, C., Österr. Ing. Arch. **8**, 55 (1954).
7) Torre, C., Z. angew. Math. Mech., **33**, 300 (1953).
8) Torre, C., Österr. Ing. Arch. **6**, 417 (1952).
9) Maxwell, J. Cl., Phil. Trans. **52**, 52 (1867); Philos. Mag. J. Sci. **85**, 134 (1868).
10) Trefftz, E., Mathematische Elastititätstheorie. In: Handbuch der Physik, Bd. VI, S. 47 (Berlin 1928).
11) Fromm, H., Z. angew. Math. Mech. **28**, 43 (1948).
12) Sommerfeld, A., Vorlesungen über Theoretische Physik. Bd. II: Mechanik der deformierbaren Medien (Wiesbaden 1947).
13) Lagally, M., Vorlesungen über Vektor-Rechnung (Leipzig 1943).
14) Jahnke E. und F. Emde, Tafeln höherer Funktionen (Leipzig 1952).
15) Anmerkung bei Korrektur: Diese Problemstellung entspricht dem Produktionsgang des Torstahles (ein spezieller Betonstahl der Fa. Schmidt-stahlwerke, Wien).

Aus dem Mathematischen Institut der Universität Leipzig

Charakteristikentheorie des überkritischen stationären ebenen Fließens eines plastisch-elastischen Materials mit Verfestigung*)

Von E. Hölder, Leipzig

(Eingegangen am 2. April 1954)

Wir untersuchen den Typus des Systems partieller Differentialgleichungen 1. Ordnung von M. Lévy, v. Mises, Prandtl-Reuß, von dem R. Hill (The Mathematical Theory of Plasticity, Oxford 1950, p. 40), schreibt: „All the applications of plasticity theory to be described in this book are based on these equations". Diese Gleichungen geben z. B. für die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ und die Schubspannung τ mittels des Schubmoduls G

$$\dot{\gamma} - \frac{\dot{\tau}}{2G} = \dot{\lambda}\tau. \qquad [1]$$

Außerdem besteht die Fließbedingung von v. Mises

$$\left(\frac{\sigma_x - \sigma_y}{2}\right)^2 + \tau^2 = k^2 - \frac{3}{4}\sigma'^2, \qquad [2]$$

in der

$$\sigma_z = -p + \sigma'$$

und p dem hydrostatischen Druck entspricht.

Diese Gleichungen verlangen die Berücksichtigung der Geschwindigkeitskomponenten u, v beim stationären plain strain, und zwar treten u/G, v/G in [1] auf. Ebenso nehmen wir statt der Gleichgewichtsbedingungen die Eulerschen Impulsgleichungen inklusive der Trägheitsglieder. Weiter lassen wir Kompressibilität des Materials zu, Poissonverhältnis $0 < \nu \leqq 1/2$, so daß sich die Dichte ϱ durch den Druck p ausdrückt. Der Spannungstensor muß dann durch p, σ' und den Winkel $\Phi + \pi/4$ der einen Hauptspannungsrichtung ausgedrückt werden.

Ferner faßt Hill, p. 25, mit G. I. Taylor und H. Quinney die im Begriff „work-hardening" liegende Beziehung zwischen der für das plastische Gleiten benötigten Arbeit und der durch das Gleiten erzeugten Verfestigung in die Hypothese, daß der Grad der Verfestigung eine Funktion allein der totalen plastischen Arbeit ist und sonst unabhängig vom Weg der Verformung: $k^2 = k^2(W_p)$, $W_p = \varrho\omega'$ plastische Arbeit pro Volumeinheit. Bezüglich dieser Taylorschen Hypothese des strain-hardening sagt Hill: „This is the simplest and most attractive hypothesis conceivable for the ideal plastic body, and it will accordingly be used in all subsequent applications".

Wir erhalten so 6 Gleichungen für $\begin{pmatrix} p & \Phi \\ \sigma' & \omega' \\ u & v \end{pmatrix}$, indem sich der Proportionalitätsfaktor $\dot{\lambda}$ durch $\dot{\omega}'$ ausdrückt; diese geben mittels Störungsrechnung aus den (für das Spannungsproblem und das Geschwindigkeitsproblem (H. Geiringer) doppelt zu zählenden, ursprünglichen charakteristischen Richtungen Φ, $\Phi + \pi/2$ eine Aufspaltung in je 2 reelle charakteristische Richtungen (zu denen noch die doppelt zu zählende Strömungsrichtung mit 2 einfachen Elementarteilern kommt), wenn die Bedingung erfüllt ist, daß das Quadrat der Geschwindigkeitskomponente u_n normal zu jeder der beiden ungestörten charakteristischen Richtungen Φ, $\Phi + \pi/2$

$$u^2{}_n \geqslant \frac{1}{2}a^2{}_* = \frac{1}{2}\frac{1}{\varrho}\frac{dk^2}{dW_p} \qquad [3]$$

ist.

Nur oberhalb dieser Geschwindigkeitsschwelle a_* kann bei strainhardening plastisches Fließen vom üblichen hyperbolischen Typ (mit Gleitlinien) existieren.

Die vorher auf der Tagung behandelten Phänomene der Rheologie dürften zum unterkritischen Gebiet (elliptischer Typ) gehören. Dies könnte vielleicht zur Einteilung Viskosität-Plastizität des Rheologie-Ausschusses beitragen; es entspricht der Einteilung Unterschall-Überschall der Gasdynamik*).

*) Auszug eines Vortrages, gehalten auf der Arbeitssitzung des Fachausschusses für Rheologie im VDI am 5. 3. 54 in Marburg/L.

*) Die Arbeit wird voraussichtlich in der Zs. f. angew. Math. u. Mechanik erscheinen.

Aus den Farbenfabriken Bayer AG.-Leverkusen

Über Ausgleichsvorgänge in der Maxwell-Flüssigkeit*)

Von J. Pawlowski

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 17. April 1954)

I.

Eine phänomenologische Erfassung der elasto-viskosen Eigenschaften von hochmolekularen Substanzen läuft im allgemeinen darauf hinaus, daß ihr rheologisches Verhalten unter bestimmten Versuchsbedingungen mit dem Verhalten gewisser hypothetischer Körper, wie beispielsweise dem des Maxwell-, des Kelvin-Körpers usw. verglichen wird.

Für die ausgesprochen fluiden Substanzen, bei denen nur die Deformationsgeschwindigkeit und nicht die Deformation selbst einen stoffspezifischen Zusammenhang mit dem Spannungszustand aufweist — wie dies gewöhnlich bei den Spinn- bzw. Gießlösungen und -Schmelzen der Fall ist — stellt der Maxwell-Körper die einfachste hypothetische Vergleichssubstanz dar. Es zeigt sich jedoch bekanntlich, daß die rheologischen Eigenschaften der Versuchssubstanzen meistens viel komplizierterer Natur sind und sich nicht durch das Maxwellsche Stoffgesetz erfassen lassen.

Die Ursachen dafür sind u. a. in dem Umstand zu suchen, daß die elastischen Eigenschaften der erwähnten Substanzen gewöhnlich mit dem Auftreten der Strukturviskosität verbunden sind. Obwohl diese beiden Eigenschaften vom phänomenologischen Standpunkt aus gesehen voneinander unabhängig sind, haben sie gewöhnlich einen gemeinsamen molekular-physikalischen Ursprung. Bereits das gleichzeitige Auftreten dieser beiden Eigenschaften läßt sich nicht mehr mit dem Maxwell-Verhalten — im engeren Sinne des Wortes — vereinbaren.

Die Strukturviskosität macht sich gerade bei einem Schwingversuch zur Bestimmung der elastoviskosen Eigenschaften einer Substanz störend bemerkbar, indem selbst der etwa vorhandene, den Maxwell-Körper kennzeichnende additive Zusammenhang zwischen der Schubspannung und ihrer zeitlichen Veränderung durch die frequenz- und amplitudenbeeinflußbare veränderliche Viskosität verwischt wird. Es erscheint daher von Interesse, die Substanzen solchen Versuchsbedingungen auszusetzen, die durch möglichst geringe dabei auftretende Schubspannungen gekennzeichnet sind. Diese Versuchsbedingungen lassen sich im allgemeinen bei den sog. Ausgleichsvorgängen mit Vorteil verwirklichen, wie dies später noch näher erörtert werden soll, und legen die Prüfung folgender Frage nahe:

Kann das Maxwell-Verhalten u. U. als ein Grenzverhalten der elastoviskosen Flüssigkeiten angesehen werden, welches um so vollständiger die tatsächlichen Eigenschaften widerspiegelt, je geringer die Schubspannungen und die Deformationsgeschwindigkeiten sind, denen die Prüfsubstanz bei einem Versuch ausgesetzt wird?

Eine Entscheidung darüber kann selbstverständlich nur durch ein entsprechendes Experiment und zwar von Fall zu Fall getroffen werden. Sie setzt jedoch eine genaue Kenntnis des Verhaltens eines Maxwell-Körpers voraus, mit dem das tatsächlich beobachtete Verhalten der Prüfsubstanz verglichen werden soll.

Zu diesem Zwecke wird im weiteren das Verhalten der Maxwell-Substanz bei verschiedenen Ausgleichsvorgängen eingehend untersucht. Es sei hervorgehoben, daß dabei nicht das sog. Maxwell-Modell behandelt wird, welches durch die in Serie geschaltete Feder und ein Dämpfungsglied verifiziert wird, sondern ein mit gewisser Dichte ϱ behaftetes Medium, welches dem Maxwell-Gesetz als einem Stoffgesetz gehorcht. Es handelt sich hier somit um ein Randwertproblem der mathematischen Physik mit vorgegebenen Anfangsbedingungen.

II.

Es werden im weiteren die Ausgleichsvorgänge behandelt, die, mathematisch gesehen, ein ebenes Problem darstellen, bei welchem das Feld der Fließgeschwindigkeit v und der Schubspannung τ nur von einer Ortskoordinate und von der Zeit abhängig sind.

Wir denken uns die Maxwell-Substanz zwischen zwei unbegrenzten parallelen Ebenen, die einen konstanten Abstand h voneinander aufweisen, eingebettet. Die

*) Vortrag, gehalten auf der Arbeitssitzung des Fachausschusses für Rheologie im VDI am 5. 3. 1954 in Marburg/Lahn.

untere Ebene wird als stets ruhend vorausgesetzt. Die obere Ebene soll vorerst eine konstante Geschwindigkeit V besitzen. Es liegt somit zunächst ein stationärer Fließvorgang vor, so daß die Maxwell-Substanz sich infolge des zeitlich unveränderlichen Spannungszustandes wie eine newtonsche Flüssigkeit verhält. Es herrscht dabei in der Substanz eine gleichmäßige Schubspannung T.

Zu einem gewissen Zeitpunkt, den wir mit $t = 0$ angeben, wird das bis dahin stationäre Fließen des Mediums durch irgendeinen Eingriff in die Bewegung der oberen Ebene gestört, so daß in dem Medium ein Ausgleichsvorgang einsetzt.

Wir wollen vorerst den vorzunehmenden Eingriff, d. h. die für $t > 0$ festzulegende Randbedingung an der oberen Ebene noch nicht näher spezialisieren und behandeln das Problem zunächst in allgemeiner Form.

Die Bewegung der Maxwell-Substanz gehorcht an jedem Ort und zu jeder Zeit der Gleichung der Dynamik

$$\varrho\, v_t - \tau_y = 0 \qquad [1]$$

und dem Maxwellschen Stoffgesetz

$$\eta \cdot v_y - \tau - \Theta \cdot \tau_t = 0 \qquad [2]$$

Es bedeuten hier:

- v — Die Fließgeschwindigkeit in der Maxwell-Substanz
- τ — Die Schubspannung in der Maxwell-Substanz
- ϱ — Die Dichte der Maxwell-Substanz
- η — Die Zähigkeit der Maxwell-Substanz
- Θ — Die Relaxationszeit der Maxwell-Substanz.

Die y-Koordinate gibt die Entfernung eines Punktes von der unteren Ebene an, und die Indizes deuten auf die entsprechenden Ableitungen nach y bzw. t hin.

Wird das simultane Gleichungssystem [1], [2] nach den beiden Variablen v und τ getrennt, so ergibt sich, daß diese beiden Größen derselben partiellen Differentialgleichung zweiter Ordnung

$$D\,\varphi \equiv \varphi_{tt} + 2\,a\,\varphi_t - \frac{c^2}{h^2} \cdot \varphi_{xx} = 0 \qquad [3]$$

mit den Konstanten

$$2\,a = 1/\Theta \qquad [3a]$$

$$c^2 = \eta/\varrho\,\Theta = \nu/\Theta = 2a\,\nu \qquad [3b]$$

gehorchen. Dabei ist die Ortskoordinate y durch

$$0 \leq x = y/h \leq 1 \qquad [3c]$$

substituiert.

Um die Ausgleichsvorgänge mathematisch zu erfassen, bedarf es solcher Lösungen von [3], die geeignet sind, der jeweiligen für jeden speziellen Fall besonders festzulegenden Randbedingungen an der oberen Ebene zu genügen. Wir bedienen uns der Superpositionsmethode von Exponentiallösungen in Verbindung mit dem Integral von Duhamel, die hier kurz skizziert werden soll (1).

Die Lösung von [3] wird in der Form [4]

$$\varphi\,(x, t) = e^{\gamma t} \cdot \psi\,(x, \gamma) \qquad [4]$$

gesucht, wobei γ ein komplexer Parameter ist. Für die ψ-Funktion ergibt sich aus [3] die gewöhnliche Differentialgleichung

$$\psi_{xx} - \frac{h^2}{c^2}\,(\gamma^2 + 2\,a\,\gamma) \cdot \psi = 0, \qquad [5]$$

deren allgemeine Lösung

$$\psi = C_1\, e^{\varkappa x} + C_2\, e^{-\varkappa x} \qquad [5a]$$

mit

$$\varkappa^2 \equiv \frac{h^2}{c^2}\,(\gamma^2 + 2\,a\gamma) \qquad [5b]$$

ist. Die Konstanten C_1 und C_2 werden so bestimmt, daß die Randbedingungen

$$\begin{aligned} \psi\,(0,\gamma) &= 0 \\ \psi\,(1,\gamma) &= 1 \end{aligned} \qquad [5c]$$

erfüllt werden; es folgt dann

$$\psi\,(x, \gamma) = \operatorname{Sin} \varkappa x / \operatorname{Sin} \varkappa. \qquad [6]$$

Nunmehr wird eine weitere Funktion gemäß der Beziehung

$$\Omega\,(x, t) \equiv \frac{1}{2\pi i} \int_{\mathrm{L}} e^{\gamma t} \cdot \psi\,(x, \gamma) \cdot \frac{d\gamma}{\gamma} \qquad [7]$$

eingeführt. Das Integral ist entsprechend der Laplace-Transformation in der γ-Ebene entlang einer Geraden auszuführen, die parallel zu der imaginären Achse verläuft und in der rechten Halbebene liegt. Die Beziehung [7] stellt somit die inverse Laplace-Tranformation dar, so daß es in symbolischer Schreibweise

$$\mathrm{L}\,\Omega = \psi/\gamma \qquad [7a]$$

heißt. Demnach besitzt $\Omega\,(x, t)$ in Verbindung mit [5c] folgende Eigenschaften:

$$\begin{aligned} &\text{für } t < 0 \quad \text{ist} \quad \Omega\,(x, t) \equiv 0 \\ &\text{für } t \geq 0 \quad \text{ist} \quad \begin{cases} \Omega\,(0, t) = 0 \\ \Omega\,(1, t) = 1. \end{cases} \end{aligned} \qquad [7b]$$

Die durch [7] definierte Funktion wird endlich zum Aufbau einer unserem Problem angepaßten Funktion Φ gemäß der Beziehung

$$\Phi\,(x, t) \equiv \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t f\,(u) \cdot \Omega\,(x, t - u) \cdot du \qquad [8]$$

verwendet. Hier bedeutet u eine reelle Integralvariable und $f\,(u)$ eine beliebige stetige Funktion, die jedoch den Bedingungen

$$f\,(u) = f'\,(u) = 0 \qquad \text{für } u \leq 0 \qquad [8a]$$

zu genügen hat.

Wird auf [8] die Laplace-Operation angewandt, so folgt daraus in Verbindung mit [7a] die Beziehung

$$L\,\Phi = \psi \cdot Lf. \qquad [8b]$$

Die gewonnene Φ-Funktion hat folgende Eigenschaften:

$$\begin{array}{ll} \text{für } t \lesseqgtr 0 \text{ ist} & \Phi\,(o,t) = 0 \\ \text{für } t < 0 \text{ ist} & \Phi\,(1,t) = 0 \\ \text{für } t \geq 0 \text{ ist} & \Phi\,(1,t) = f\,(t), \end{array} \qquad [8c]$$

außerdem mit Rücksicht auf [8a]:

$$\begin{array}{l} \Phi\ (x,0) = 0 \\ \Phi_t\,(x,0) = 0. \end{array} \qquad [8d]$$

Daß die Funktion $\Phi\,(x,t)$ eine Lösung der Diff.-Gl. [3] darstellt, kann wie folgt gezeigt werden: Wird auf [3] die Laplace-Operation angewandt, so ergibt sich daraus

$$L\,(D\varphi) = \gamma^2 \cdot L\varphi - [\gamma \cdot \varphi\,(x,0) + \varphi_t\,(x,0)]$$
$$+2a\,[L\varphi - \varphi\,(x,0)] - \frac{c^2}{h^2}\,L\varphi_{xx} = 0. \qquad [9]$$

Wird hier $\Phi\,(x,t)$ eingesetzt, so erhält man mit Rücksicht auf [8d]:

$$L\,(D\Phi) = (\gamma^2 + 2a\,\gamma) \cdot L\Phi - \frac{c^2}{h^2}\,L\Phi_{xx}. \qquad [9a]$$

Nach [8b] gilt ferner die Beziehung

$$L\,\Phi_{xx} = \psi_{xx} \cdot Lf, \qquad [9b]$$

die mit Hilfe von [5] wie folgt umgeformt werden kann:

$$L\ \Phi_{xx} = \frac{h^2}{c^2}\,(\gamma^2 + 2a\,\gamma) \cdot \psi \cdot Lf = \frac{h^2}{c^2}\,(\gamma^2 + 2a\gamma) \cdot L\Phi. \qquad [9c]$$

Durch das Einsetzen von [9c] in [9a] überzeugt man sich, daß in der Tat Φ eine Lösung von [3] darstellt:

$$D\,\Phi = 0 \qquad [9d]$$

III.

Wir kehren nun zu unserem Ausgleichsproblem zurück und suchen eine physikalische Größe, die durch $\Phi\,(x,t)$ dargestellt werden kann. Man überzeugt sich leicht, daß die Verknüpfung

$$v\,(x,t) - V \cdot x = V \cdot \Phi\,(x,t) \qquad [10]$$

dieser Anforderung, d. h. den Bedingungen [8c, d] genügt, sofern die Bewegung der oberen Ebene durch die vorerst noch im wesentlichen willkürliche f-Funktion gemäß der Beziehung

$$v\,(1,t) = V \cdot [1 + f\,(t)] \quad t \geq 0 \qquad [11]$$

beschrieben wird.

Um eine entsprechende Verknüpfung der Schubspannung τ mit Φ zu erhalten, greifen wir auf die Gl. [1] zurück, die nach der Substitution [3c] nunmehr

$$h\,\varrho\,v_t - \tau_x = 0 \qquad [12]$$

lautet. Es liegt in der Natur der Sache, daß die Lösung der Ausgleichsvorgänge zweckmäßigerweise in dem Laplace-Raum dargestellt wird. Die Anwendung der Laplace-Transformation auf [12] führt zu

$$h\,\varrho\,Lv_t - L\tau_x = 0. \qquad [12a]$$

Aus [10] gehen ferner in Verbindung mit [8b] die Beziehungen

$$Lv = V \cdot [x/\gamma + \psi \cdot Lf] \qquad [13]$$

und

$$\begin{array}{l} Lv_t = \gamma \cdot Lv - v\,(x,0) = V \cdot \gamma \cdot \psi \cdot Lf \\ v\,(x,0) = V \cdot x \end{array} \qquad [13a]$$

hervor, so daß sich aus [12a] die gesuchte Verknüpfung

$$L\tau_x = V \cdot \varrho \cdot h \cdot \gamma \cdot \psi \cdot Lf \qquad [14]$$

ergibt, die durch Integration zu

$$L\tau = V \cdot \varrho \cdot h \cdot \frac{\gamma}{\varkappa} \cdot \frac{\mathrm{Cos}\,\varkappa x}{\mathrm{Sin}\,\varkappa} \cdot Lf + g\,(\gamma) \qquad [15]$$

führt. Hier ist $g\,(\gamma)$ eine willkürliche, noch zu ermittelnde Funktion, deren Bestimmung mit Hilfe der Maxwell-Gl. [2] erfolgt. Diese Gleichung kann mit [3a, b] in der Form

$$c^2 \cdot \frac{\varrho}{h}\,v_x - (2a\,\tau + \tau_t) = 0 \qquad [16]$$

geschrieben werden. Nach der Laplace-Transformation ergibt sich daraus

$$\begin{array}{l} \dfrac{c^2 \cdot \varrho}{h} \cdot Lv_x - (2a + \gamma) \cdot L\tau + \tau\,(x,0) = 0, \\ \tau\ (x,0) = T. \end{array} \qquad [16a]$$

Aus [13] folgt ferner

$$Lv_x = V \cdot [1/\gamma + \psi_x \cdot Lf]. \qquad [16b]$$

Setzt man [15] und [16b] in [16a] ein, so erhält man

$$\frac{c^2\,\varrho}{h} \cdot V/\gamma - (2a + \gamma) \cdot g + T = 0, \qquad [16c]$$

woraus man mit Rücksicht auf den im stationären Fließzustand gültigen Zusammenhang

$$\eta \cdot \frac{V}{h} = T \qquad [16d]$$

die unbekannte g-Funktion zu

$$g\,(\gamma) = T/\gamma \qquad [16e]$$

bestimmt.

Wir sind somit imstande, die Gleichungen für den Verlauf von $v\,(x,t)$ und $\tau\,(x,t)$ anzugeben, falls der oberen Ebene, die für $t < 0$ eine konstante Geschwindigkeit aufwies, für $t \geq 0$ ein durch $f\,(t)$ gegebener Geschwindigkeitsablauf aufgeprägt wird:

$$\frac{v\ (x,t)}{V} = x + \mathrm{L}^{-1}\left(\frac{\mathrm{Sin}\,\varkappa\,x}{\mathrm{Sin}\,\varkappa} \cdot Lf\right) \qquad [17]$$

$$\frac{\tau\,(x,t)}{T} = 1 - \frac{h^2}{\nu} \cdot L^{-1}\left(\frac{\gamma}{\varkappa} \cdot \frac{\mathrm{Cos}\,\varkappa\,x}{\mathrm{Sin}\,\varkappa} \cdot Lf\right) \qquad [18]$$

Damit ist das allgemeine Ausgleichsproblem für die Maxwell-Substanz gelöst. Das Symbol L^{-1} bedeutet dabei den inversen Laplace-Operator.

IV.

Nunmehr soll hier ein spezieller Vorgang untersucht werden, der, wie weiter gezeigt wird, besonders geeignet ist, die eingangs umrissene Fragestellung nach dem etwaigen Grenzverhalten der elastoviskosen Substanzen sowohl theoretisch, als auch experimentell aufzugreifen.

Die obere Ebene sei mit gewisser träger Masse behaftet, die pro Flächeneinheit umgerechnet den Betrag m ergeben möge. Um für $t < 0$ die vorgeschriebene stationäre Geschwindigkeit V aufrecht zu erhalten, bedarf es eines zeitlich unveränderlichen Zuges an der oberen Ebene, der den Betrag T, d. h. den der stationären Schubspannung pro Flächeneinheit aufweist. Wird nun zum Zeitpunkt $t = 0$ diese Zugkraft plötzlich aufgehoben und das System sich selber überlassen, so spielt sich im Anschluß daran ein gewisser Abklingvorgang ab, dessen Ablauf durch die elasto-viskosen Eigenschaften der Substanz, in unserem Falle der Maxwell-Substanz bestimmt wird.

Die Aufgabe dabei ist, aus der resultierenden Bewegung der oberen Ebene auf die elasto-viskosen Eigenschaften des Maxwell-Körpers, speziell auf seine Relaxationszeit zu schließen.

Mathematisch gesehen läuft die Aufgabe auf die Bestimmung der dem Vorgang entsprechenden f-Funktion in [17] und [18] hinaus:

Die Betrachtung des Kräftespieles an der oberen Ebene für $t > 0$ führt zu der Beziehung

$$m \cdot v_t(1,t) + \tau(1,t) = 0 \qquad t > 0. \qquad [19]$$

Nach der Laplace-Tranformation und dem Einsetzen von [13a] und [15] ergibt sich für Lf der Ausdruck

$$Lf = -\frac{v}{h^2} \cdot \frac{x}{\gamma^2} Tg\varkappa \Big/ \left(\frac{m}{\varrho h}\varkappa \cdot Tg\varkappa + 1\right) \qquad [20]$$

womit die Beziehungen [17] und [18] auf die dem beschriebenen physikalischen Ausgleichsvorgang entsprechende Form gebracht sind.

Uns interessiert speziell die Bewegung der oberen Ebene, die auch der experimentellen Beobachtung unmittelbar zugänglich ist. Es gilt dafür

$$v(1,t) = V \cdot \left[1 - \frac{v}{h^2} \cdot L^{-1}\left(\frac{\varkappa\, Tg\varkappa/\gamma^2}{A\varkappa\, Tg\varkappa + 1}\right)\right] \qquad [21]$$

mit der Abkürzung

$$A \equiv\equiv m/\varrho h. \qquad [22]$$

Wir wenden uns der Bestimmung der in [21] enthaltenen inversen Laplace-Transformierten zu.

Zu diesem Zwecke werden die Residuen von

$$\chi(\gamma) \equiv\equiv \frac{\varkappa \cdot Tg\varkappa/\gamma^2}{A \cdot \varkappa \cdot Tg\varkappa + 1} \cdot e^{\gamma t} \qquad [23]$$

bestimmt.

1. *Residuum* bei $\gamma = 0$.
Nach [5b] ist

$$\lim_{\gamma \to o} \varkappa^2 = \frac{h^2}{c^2} 2a \cdot \lim_{\gamma \to o} \gamma = \frac{h^2}{\nu} \lim_{\gamma \to o} \gamma = 0. \qquad [23a]$$

Daraus folgt:

$$\lim_{\gamma \to o} \varkappa \cdot Tg\varkappa = \lim_{\gamma \to o} \varkappa^2 = \frac{h^2}{\nu} \lim_{\gamma \to o} \gamma = 0, \qquad [23b]$$

so daß sich das Residuum von χ zu

$$Res_{\gamma = o}(\chi) = \lim_{\gamma \to o}(\gamma - 0) \cdot \chi(\gamma) = \frac{h^2}{\nu} \qquad [23c]$$

errechnet.

2. *Residuen bei den Nullstellen von*

$$\omega \equiv\equiv A\varkappa \cdot Tg\varkappa + 1$$
$$A \cdot \varkappa \cdot Tg\varkappa + 1 = 0 \qquad A > 0. \qquad [24]$$

Mit der Substitution

$$\varkappa \equiv\equiv iz \qquad [24a]$$

erhält man

$$A \cdot z \cdot tgz - 1 = 0. \qquad [24b]$$

Mit den Bezeichnungen

$$z = s \cdot e^{i\varphi};\ tg\, z = S \cdot e^{i\Phi} \qquad [24c]$$

geht aus [24b] die Bedingung

$$\varphi + \Phi = 0 \qquad [24d]$$

hervor. Der Verlauf der Funktion tgz, der sich am einfachsten anhand der Höhenkarte vergegenwärtigen läßt, zeigt, daß die Bedingung [24d] nur für

$$\varphi = \Phi = 0 \qquad [24e]$$

erfüllt wird (2). Man erhält somit aus [24b] eine Gleichung für eine reelle Größe s

$$f(s, A) = A \cdot s \cdot tgs - 1 = 0, \qquad [25]$$

die eine unendliche Folge von Wurzelpaaren besitzt. In der Abb. 1 ist die Anordnung der positiven Wurzeln s_k

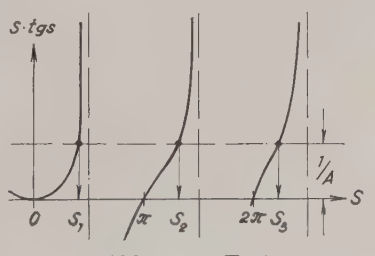


Abb. 1. s. Text

angedeutet. Die Nullstellen von ω liegen in der $\varkappa$-Ebene bei

$$\varkappa_k = \pm i s_k \qquad k = 1, 2, \ldots \qquad [26]$$

Die dazugehörigen γ_k-Werte der γ-Ebene sind nach [5b] durch den Ausdruck

$$\gamma_k = -a \pm \sqrt{a^2 - \frac{c^2}{h^2} s^2 k} \qquad [27]$$

gegeben. Da die zusammengehörenden positiven und negativen Wurzeln $\pm s_k$ gemeinsame Abbildungen γ_k haben, genügt es, bei der vorzunehmenden Abzählung nur positive s_k zu berücksichtigen.

Die Abb. 2 zeigt die vollständige Anordnung der Pole von $\chi(\gamma)$; um die Zweideutigkeit der Zuordnung zwischen k und γ_k zu beseitigen, führen wir $\pm k = 1, 2,$

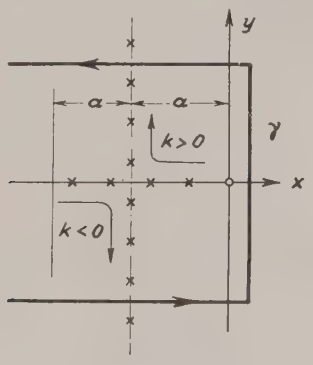


Abb. 2. s. Text

... ein, so daß eine eindeutige Numerierung der $(\gamma \pm k)$-Pole entsteht.

Das $(\pm k)$-te Residuum berechnet sich aus

$$\operatorname{Res}(\chi) = \lim_{\substack{\gamma = \gamma_{\pm k} \\ \gamma \to \gamma_{\pm k}}} (\gamma - \gamma_{\pm k}) \cdot \chi(\gamma), \qquad [28]$$

zu

$$\operatorname{Res}_{\gamma \pm k}(\chi) = -\frac{c^2}{h^2} \cdot e^{\gamma \pm k t} \cdot \frac{s^2 \pm k / \gamma^2 \pm k (\gamma \pm k + a}{A^2 s^2 \pm k + A + 1} \qquad [28a]$$

Werden die Residuen paarweise zusammengefaßt, so ergibt sich nach kurzer Zwischenrechnung

$$\operatorname{Res}\chi(\gamma + k) + \operatorname{Res}\chi(\gamma - k) = -2\frac{h^2}{c^2} e^{-at} \cdot \left[\begin{matrix} \mathrm{Cos} \\ \cos \end{matrix} \beta_k t + \frac{a^2 \pm \beta_k^2}{2 a \beta_k} \cdot \begin{matrix} \mathrm{Sin} \\ \sin \end{matrix} \beta_k t \right] \Big/ s^2_k (A^2 s^2_k + A + 1) \qquad [29]$$

mit

$$\beta_k = + \sqrt{\pm \left(a^2 - \frac{c^2}{h^2} s^2_k \right)}, \quad k = 1, 2 \ldots \qquad [30]$$

Das Vorzeichen des Radikanden in [30] richtet sich nach

$$a^2 - \frac{c^2}{h^2} s^2_k \gtrless 0, \qquad [31]$$

so daß β_k stets eine positive reelle Zahl bedeutet. Entsprechend der Bedingung [31] sind in dem Ausdruck [29] die Hyperbel- bzw. die Kreisfunktionen zu nehmen und das alternierende Vorzeichen zu wählen. Die Hyperbelfunktionen entsprechen den Polen, die auf der reellen Achse liegen; hingegen erzeugen die auf der Vertikalen liegenden Pole die Kreisfunktionen.

Nunmehr läßt sich das in der inversen Laplace-Transformation enthaltene Integral über einen geschlossenen Weg, der in der Abb. 2 angedeutet ist und sich links im Unendlichen schließt, bestimmen. Es kann gezeigt werden, daß der Beitrag der wagerechten Strecken im Grenzwert verschwindet. Dasselbe gilt für den links im Unendlichen liegenden Teil.

Die Anwendung des Residuensatzes führt [21] in

$$v(1, t) = V \cdot e^{-at} \cdot \sum_{k=1}^{\infty} R_k(A) \cdot \left[\begin{matrix} \mathrm{Cos} \\ \cos \end{matrix} \beta_k t + \frac{a^2 \pm \beta_k^2}{2 a \beta_k} \cdot \begin{matrix} \mathrm{Sin} \\ \sin \end{matrix} \beta_k t \right] \qquad [33]$$

über, mit

$$R_k(A) = 2/[s^2_k \cdot (A^2 s^2_k + A + 1)] \qquad [34]$$

Setzt man in [33] $t = 0$ ein, so erhält man mit $v(1, 0) = V$ eine interessante Beziehung

$$\sum_{k=1}^{\infty} R_k(A) = 1, \qquad [34a]$$

die für jedes positive A Gültigkeit besitzt. Durch Integration von [33] erhält man endlich

$$S(t) \equiv \int_0^t v(1, t)\, dt = V \cdot \frac{h^2}{c^2} \sum_{k=1}^{\infty} P_k(A) \cdot \left[\frac{3a \pm \beta^2_k}{2a} \left(1 - e^{-at} \cdot \begin{matrix} \mathrm{Cos} \\ \cos \end{matrix} \beta_k t \right) - \frac{\pm 3 \beta^2_k + a^2}{2 \beta_k} e^{-at} \begin{matrix} \mathrm{Sin} \\ \sin \end{matrix} \beta_k t \right] \qquad [35]$$

mit der Abkürzung

$$P_k(A) = 2/[s^4_k \cdot (A^2 s^2_k + A + 1)] = R_k / s^2_k. \qquad [36]$$

Besonders interessant ist vom meßtechnischen Standpunkt aus die Kenntnis der Gesamtstrecke S_∞, die die obere Ebene von dem Augenblick der Aufhebung der Zugkraft bis zu ihrem Stillstand zurücklegt. Es ist:

$$S_\infty \equiv \lim_{t \to \infty} S(t) = V \frac{h^2}{c^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{4 a^2 - \frac{c^2}{h^2} s^2 k}{2a} \cdot P_k(A) \qquad [37]$$

oder nach [3a, b]

$$\frac{S\infty}{V} = \frac{h^2}{\nu} \sum_{k=1}^{\infty} P_k - \Theta \cdot \sum_{k=1}^{\infty} s^2_k \cdot P_k. \qquad [37a]$$

Mit Rücksicht auf [36] und [34a] folgt daraus

$$\Theta = \frac{h^2}{\nu} \cdot P(A) - \frac{S\infty}{V}, \qquad [38]$$

worin

$$P(A) = \sum_{k=1}^{\infty} P_k(A) \qquad [39]$$

eine vorgebene Funktion bedeutet. Diese Funktion kann in geschlossener Form dargestellt werden, wobei selbst die Kenntnis der Wurzeln s_k von [25] nicht mehr benötigt wird:

Der Ausdruck [36] wird wie folgt in zwei Teile zerlegt:

$$P_k = \frac{2}{A+1} \Big/ s^4{}_k - \frac{A^2}{A+1} \cdot R_k. \qquad [40]$$

Bei der Summation über k ergibt sich mit [34a]

$$P(A) = \frac{2}{A+1} \cdot \sum_{k=1}^{\infty} 1/s^4{}_k - \frac{A^2}{A+1}. \qquad [40a]$$

Zur Bestimmung der darin enthaltenen Reihe wird [25] auf die Form

$$\cos(s) - A \cdot s \cdot \sin(s) = 0 \qquad [41]$$

gebracht und die trigonometrischen Funktionen in Potenzreihen dargestellt. Man erhält dadurch eine Gleichung

$$1 - (A + 1/2!)\, q + (A/3! + 1/4!)\, q^2 + \ldots = 0 \qquad [41a]$$

mit den Wurzeln $q_k = s^2{}_k$.

Ferner betrachtet man eine weitere Gleichung, die aus [41a] entsteht, falls dort das Vorzeichen der Koeffizienten vor ungeraden Potenzen von q geändert wird

$$1 + (A + 1/2!)\, q + (A/3! + 1/4!)\, q^2 + \ldots = 0, \qquad (41b)$$

deren Wurzeln $q_k = -s_k{}^2$ lauten. Durch Multiplikation der Gln. [41a] und [41b] entsteht eine neue Gleichung

$$1 + [2(A/3! + 1/4!) - (A + 1/2!)^2]\, q^2 + \ldots = 0, \qquad [41c]$$

deren Wurzeln $q^2{}_k = s^4{}_k$ sind. Nach dem bekannten algebraischen Satz folgt daraus eine Beziehung für die Summe der reziproken Wurzeln der Gl. [41c]:

$$-\sum_{k=1}^{\infty} 1/s^4{}_k = 2(A/3! + 1/4!) - (A + 1/2!)^2 \qquad [42]$$

oder

$$\sum_{k=1}^{\infty} 1/s^4{}_k = A^2 + \frac{2}{3}A + \frac{1}{6}. \qquad [42a]$$

Setzt man [42a] in [40a] ein, so ergibt sich nach einer kurzen Rechnung der gesuchte Ausdruck*)

$$P(A) = +1/3. \qquad [43]$$

Mit dem gewonnenen Ausdruck [43] und nach [22] ergibt sich aus [38] eine endgültige, einer experimentellen Bestimmung unmittelbar zugängliche Beziehung

$$\Theta = \left(\frac{m}{\varrho h} + \frac{1}{3}\right) \cdot \frac{h^2}{\nu} - \frac{S_\infty}{V} \qquad [44]$$

bzw.

$$\Theta = \frac{mh}{\eta} + \frac{h^2 \varrho}{3\eta} - \frac{S_\infty}{V} \qquad [45]$$

*) Die hier dargelegte Umformung von [39] wurde freundlicherweise von A. Geberg angegeben, wobei er noch die Beziehung [34a] auf einem unmittelbar algebraischen Wege bestätigen konnte.

V.

Wir gehen nunmehr zur Diskussion der gewonnenen Ergebnisse über; die Beziehungen [44] bzw. [45] erlauben, aus den Stoffwerten η, ϱ, den Apparatekonstanten m, h und den Meßgrößen V, S_∞ die Relaxationszeit Θ zu bestimmen.

Die physikalische Bedeutung der in [45] enthaltenen Terme wird ersichtlich, wenn diese Beziehung auf die Form

$$\frac{S_\infty}{V} = \frac{mh}{\eta} + \frac{h^2 \varrho}{3\eta} - \Theta \qquad [45a]$$

gebracht wird. Setzt man darin $\Theta = 0$, so gibt die Summe der beiden verbliebenen Terme an, wie groß die Auslaufstrecke S_∞ bei einem Versuch mit einer newtonschen Flüssigkeit ist, die die Stoffkonstanten η und ϱ besitzen.

Der erste Term gibt dabei die Strecke an, die infolge der Trägheit der oberen Ebene, d. h. der Apparatur zurückgelegt wird, der zweite Term rührt hingegen von der Trägheit der Prüfsubstanz selbst.

Ferner ist es wegen des positiv definiten Charakters von Θ ersichtlich, daß sich die elastischen Eigenschaften in einer Maxwell-Flüssigkeit durch eine Verminderung der Auslaufstrecke S_∞ bemerkbar machen. Bei hinreichend großen Θ-Werten kann die „Rückfederung" so stark ausgeprägt sein, daß S_∞ negativ wird. Diese Verhältnisse sind in der Abb. 3 schematisch dargestellt.

Zwecks Diskussion der Gestalt der $S(t)$-Kurve wenden wir uns noch einmal den in der Abb. 2 dargestellten Polen der χ-Funktion zu: All diese Pole mit Ausnahme des bei $\gamma = 0$, dem eine besondere Rolle zukommt, erzeugen bei dem Integrations-Prozeß in der γ-Ebene paarweise je einen Term in den Ausdrücken [33] und [35], wobei ihr Anteil durch die Größe der Koeffizienten R_k und P_k bestimmt wird. Es handelt sich dabei um außerordentlich schnell konvergierende Reihen. Wir bringen zur Orientierung das Verhältnis R_2/R_1 und P_2/P_1 für einige A-Werte:

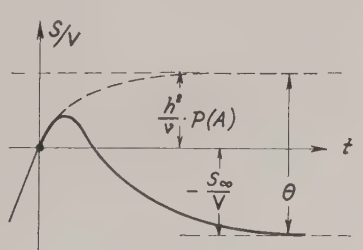


Abb. 3. Kriechfall

A	0	1	2	...	10
R_2/R_1	0,111	0,013	0,004	...	$2 \cdot 10^{-4}$
P_2/P_1	0,0123	0,00079	0,00016	...	$1{,}8 \cdot 10^{-6}$

Hierbei ist noch zu bemerken, daß im allgemeinen bei einer experimentellen Durchführung solcher Messungen mit den Werten $A > 10$ zu rechnen sein wird. Es ist daher ersichtlich, daß der Ablauf des Ausgleichsvorganges bereits durch das erste Polpaar im wesentlichen bestimmt ist. Hier sind zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Der Kriechfall (Abb. 3) mit

$$a^2 - \frac{c^2}{h^2} s^2{}_1 (A) > 0 \qquad [46]$$

tritt nach [3a, b] ein, sofern die Ungleichung

$$\Theta < \frac{h^2}{\nu} \Big/ 4\, s^2{}_1 \qquad [46a]$$

vorliegt. Der Abb. 1 entnimmt man, daß sich s_1 je nach dem Wert von $0 \leq A \leq \infty$ zwischen $\pi/2 \geqq s_1 \geqq 0$ bewegt. Der aperiodische Ablauf wird in erster Linie bei einer zu großen Belegungsmasse m (Apparatemasse) und größeren h-Werten eintreten. Bei dem Kriechfall liegt das erste Polpaar von χ auf der reellen x-Achse der γ-Ebene.

2. Der Oszillationsfall tritt dagegen bei

$$a^2 - \frac{c^2}{h^2} S_1 (A) < 0 \qquad [47]$$

ein und deutet darauf hin, daß auf der x-Achse keine Pole (außer bei $\gamma = 0$) liegen und sich das erste Polpaar auf der Geraden $x = -a$ befindet. Der dazugehörige Verlauf von S/V ist schematisch in der Abb. 4 dargestellt.

In der Abb. 5 sind die beiden Fälle in Abhängigkeit von den zwei dimensionslosen Größen A und B dargestellt.

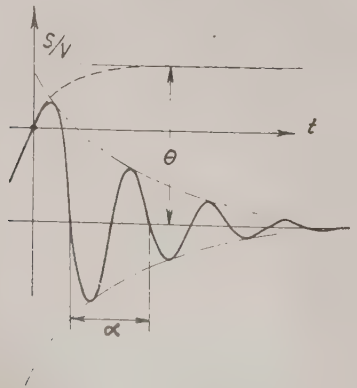


Abb. 4. Oszillationsfall

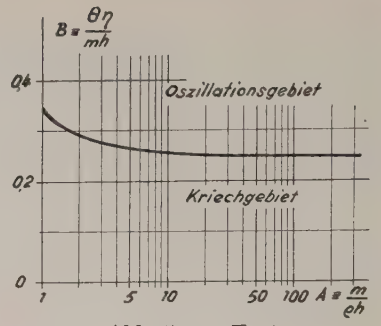


Abb. 5. s. Text

Im Hinblick auf eine Prüfung von wirklichen elasto-viskosen Flüssigkeiten ist der Oszillationsfall besonders interessant, weil das experimentelle Material, sofern es die erforderliche Genauigkeit aufweist, dreifache Möglichkeit zur Bestimmung der Relaxationszeit bietet: Neben der Beziehung [44] bzw. [45] kann Θ auch aus der Schwingperiode und dem Dämpfungsdekrement der oszillierenden $S(t)$-Kurve ermittelt werden.

Die Bestimmung von Θ aus der Schwingperiode wird nach der Beziehung

$$\Theta = 1/2 \cdot \left[\frac{\nu}{h^2} s^2{}_1 + \sqrt{\left(\frac{\nu}{h^2} s^2{}_1 \right)^2 - \beta^2{}_1} \right] \qquad [48]$$

durchgeführt. Die der Gleichung [25] gehorchende Funktion $s(A)$ ist in der Abb. 6 dargestellt. Es ist daher möglich, bei der Untersuchung von elasto-viskosen Substanzen die drei voneinander unabhängig errechneten Θ-Werte auf ihre gegenseitige Übereinstimmung zu prüfen, wobei allerdings erst ihre Grenzwerte miteinander verglichen werden dürfen, die bei immer

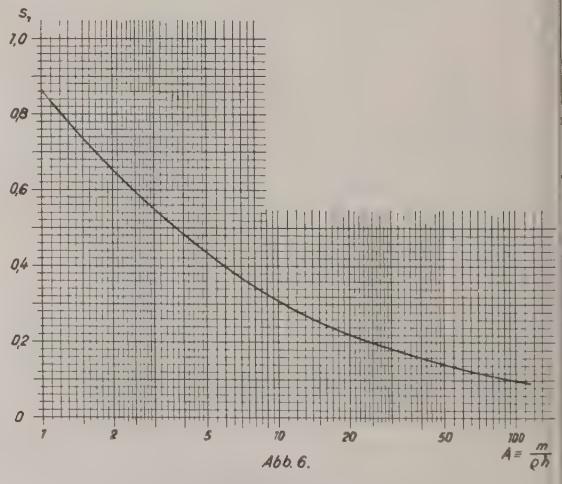


Abb. 6. Funktion gemäß Gl. [48]

kleiner werdenden Geschwindigkeiten V zu bestimmen sind.

Die in dieser Veröffentlichung theoretisch behandelten Ausgleichsvorgänge wurden bereits 1929—30 von W. Meskat zur experimentellen Bestimmung der elasto-viskosen Eigenschaften von Cuoxamspinnlösungen herangezogen (3). Die Messungen wurden mit der in der Abb. 7 schematisch skizzierten Apparatur durchgeführt:

Die Prüfsubstanz wurde in den Spalt zwischen den beiden zylindrischen Körpern c und d eingebracht. Der innere Körper wurde nach dem Prinzip des Searle-Viskosimeters durch ein Gewicht angetrieben, wodurch zunächst ein stationärer Fließvorgang erzeugt wurde. Das antreibende Gewicht fiel auf eine Unterlage, so

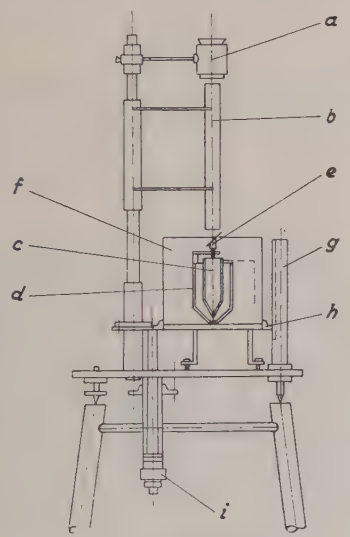


Abb. 7. Apparatur

daß das antreibende Moment von seinem stationären Wert plötzlich auf Null herunterging. Durch eine optische Vorrichtung wurde die Rückfederung des äußeren Zylinders beobachtet und unmittelbar photographisch registriert.

Die Abb. 8 und 9 zeigen die entsprechenden Photogramme, die bei der Prüfung einer newtonschen Flüssigkeit (Heißdampfzylinderöl) und der elasto-viskosen Cuoxamspinnlösung aufgenommen worden sind und sinngemäß mit der Abb. 3 korrespondieren.

In der Abb. 10 ist ferner eine Größe in Abhängigkeit von der Winkelgeschwindigkeit ω dargestellt, die der Größe S_∞/V der Formeln [44] bzw. [45] entspricht. Eine vollständige Auswertung dieser Messungen kann jedoch leider nicht durchgeführt werden, weil einige Daten, insbesondere die Belegungsmasse m nicht zur Verfügung stehen. Diese Messungen zeigen jedoch, daß die hier beschriebenen Ausgleichsvorgänge experimentell durchführbar sind und u. U. bei der Untersuchung von elasto-viskosen Eigenschaften der Flüssigkeiten von Bedeutung sein können.

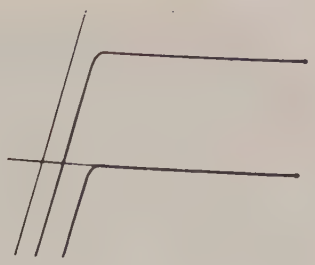


Abb. 8. Registrierkurven für newtonsche Flüssigkeit

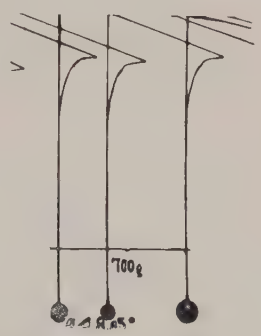


Abb. 9. Registrierkurven für elastoviskose Flüssigkeit (Cuoxamlösung)

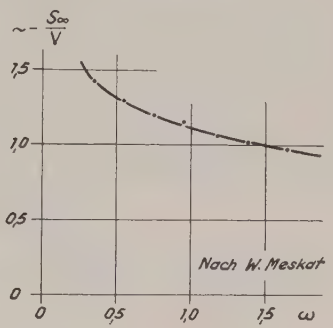


Abb. 10. s. Text

Der Verfasser möchte auch an dieser Stelle Herrn Prof. A. Geberg für seine freundliche Unterstützung danken. Ferner gebührt Herrn Dr. W. Meskat, für das Zurverfügungstellen eigener Meßergebnisse und für manche anregende Diskussion besonderer Dank.

Zusammenfassung

Es werden die allgemeinen Ausgleichsvorgänge in der Maxwell-Flüssigkeit, die sich zwischen zwei unbegrenzten parallelen Ebenen befindet, untersucht. Ein spezieller Ausgleichsvorgang — die „Rückfederung" der Substanz bei der Entlastung — wird eingehend behandelt, und die Anwendung dieses Vorganges für die Bestimmung der Relaxationszeit einer elasto-viskosen Substanz, sowie zur Prüfung der Frage, ob und inwiefern es sich dabei um das Maxwellsche Verhalten handelt, diskutiert. Entsprechende, von W. Meskat durchgeführte experimentelle Messungen werden anschließend besprochen.

Literatur

1) Courant-Hilbert, Methoden der mathem. Physik II, (Berlin 1937).

2) Emde, Tafeln Elementarer Funktionen, (Leipzig-Berlin 1940).

3) Meskat, W., Berichte der I.G. Farbenindustrie 1931 (unveröffentlicht)

Aus den Farbenfabriken Bayer AG-Leverkusen

Tensoren zur Berechnung großer Formänderungen*)

Von W. Lode

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 12. Juli 1954)

1. Es ist kaum experimentell möglich, an einem rheologisch interessanten Körper eine Formänderung vorzunehmen, die durch eine einzige Maßzahl vollständig beschreibbar wäre, wie es die einseitige Verlängerung oder die einfache Scherung eines festen Körpers ist. Schon die einfache in Abb. 1 dargestellte Verformung einer Platte erfordert trotz unverändert bleibender Plattendicke die 3 Zahlenangaben, die unter die Abbildung geschrieben sind. Die Mechanik der Kontinua lehrt, daß im allgemeinen 9 Angaben nötig sind zur vollständigen Beschreibung der Verschiebung jedes verformten Körperelementes.

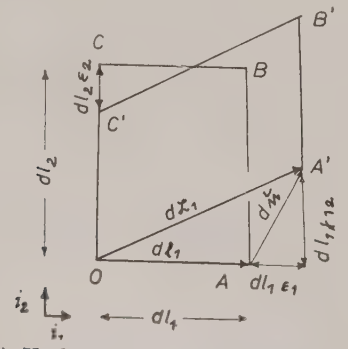


Abb. 1. Die Verformung der Platte OABC in die ebenso dicke Platte OA′B′C′ kann beschrieben werden durch die Dehnungen $\varepsilon_1 = 1/3$, $\varepsilon_2 = -1/4$ und die Schiebung $\gamma_{12} = 2/3$

Der angemessene mathematische Begriff, in den diese neun Angaben zusammengefaßt werden können, ist der im Anhang unter A. 2. besprochene Verschiebungstensor E. In dem in Abb. 1 gezeichneten Beispiele lautet er in vereinfachter Neunerform

$$E = \begin{Vmatrix} 1/3 & 2/3 & 0 \\ 0 & -1/4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{Vmatrix}$$

und somit der Dehnungstensor

$$\frac{E + \tilde{E}}{2} = \begin{Vmatrix} 1/3 & 1/3 & 0 \\ 1/3 & -1/4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{Vmatrix}.$$

Da, wie ebenfalls im Anhang besprochen, auch der Spannungszustand durch einen symmetrischen Tensor vollständig beschreibbar ist, so kann der jedem Stoffe eigene Zusammenhang zwischen dem Spannungszustand, dem Dehnungszustand und den Dehngeschwindigkeiten formuliert werden als eine einzige Gleichung zwischen dem Spannungstensor, dem Dehnungstensor und im allgemeinen noch zeitlichen Ableitungen beider Tensoren. Ohne Verwendung von Tensoren und Vektoren würden im allgemeinen 6 Gleichungen nötig sein. Als Beispiel sei das für Stahl innerhalb der Elastizitätsgrenzen gültige Hookesche Gesetz in seiner dreiachsigen Form*)

$$\Sigma = G\,(\tilde{E} + E + m\,\hat{E}\,I) \qquad [21]$$

angeführt, in dem der Schubmodul G und die Zahl $m = 2\,\mu/(1 - 2\mu)$ Stoffkonstanten sind (μ ist die „Poissonsche Querzahl"). In [21] sind die sechs Gleichungen

$$\sigma_1 = G\,[(2 + 3m)\,\varepsilon_1 + 3m\varepsilon_2 + 3m\varepsilon_3],\ \tau_{23} = G\,(\gamma_{23} + \gamma_{32})$$
$$\sigma_2 = G\,[(2 + 3m)\,\varepsilon_2 + 3m\varepsilon_3 + 3m\varepsilon_1],\ \tau_{31} = G\,(\gamma_{31} + \gamma_{13})$$
$$\sigma_3 = G\,[(2 + 3m)\,\varepsilon_3 + 3m\varepsilon_1 + 3m\varepsilon_2],\ \tau_{12} = G\,(\gamma_{12} + \gamma_{21})$$

zwischen den in A 2 genannten Maßzahlen zusammengefaßt.

*) Vortrag, gehalten auf der Arbeissitzung des Fachausschusses für Rheologie im VDI am 5. 3. 1954 in Marburg/Lahn.

*) Da im Hauptteil dieses Aufsatzes auf einige der im Anhang mitgeteilten Formeln zurückgegriffen wird, sind diese mit 1 bis 20 nummeriert.

2. Die Verschiebungstensoren und die Dehnungstensoren haben die für das Rechnen bequeme Eigenschaft, sich additiv zu verhalten; d. h. wenn zwei Verformungen mit den Verschiebungstensoren E_a und E_b nacheinander an demselben Körperelement vorgenommen werden, so resultiert eine Verformung mit dem Verschiebungstensor $E_a + E_b$.

Diese in der Anwendung weidlich ausgenutzte Additivität besitzen aber die Verschiebungstensoren nicht in allen Fällen. Wohl dürfen sie bedenkenlos addiert werden, wenn alle ihre Maßzahlen klein gegen 1 sind. Ist dies jedoch nicht der Fall, so kann die Addition falsche resultierende Tensoren liefern.

Diese entscheidende Behauptung sei bewiesen am Beispiel der in Abb. 2 gezeichneten Verformungen mit den Verschiebungstensoren $E_a = \mathfrak{i}_1 \mathfrak{i}_1$ und $E_b = \frac{1}{2}\ \mathfrak{i}_1 \mathfrak{i}_2$. Werden sie nacheinander vorgenommen in der Reihenfolge $a\ b$, so ergibt sich der Verschiebungstensor $E_{ab} = \mathfrak{i}_1 \mathfrak{i}_1 + \mathfrak{i}_1 \mathfrak{i}_2$, in der Reihenfolge $b\ a$ aber $E_{ba} = \mathfrak{i}_1 \mathfrak{i}_1 + \frac{1}{2}\ \mathfrak{i}_1 \mathfrak{i}_2 = E_a + E_b \neq E_{ab}$. Nur in der Reihenfolge $b\ a$, nicht in der Reihenfolge $a\ b$ gehorchen also diese beiden Verformungen dem Additionsgesetz der Verschiebungstensoren.

Es ist nicht überflüssig zu betonen, daß diese Nichtadditivität nicht etwa von einer Nichtlinearität des Spannungs-Dehnungs-Gesetzes herrührt. Von den Spannungen war in dem eben geführten Nachweis gar keine Rede.

3.1. Wegen des geschilderten Nachteiles des Verschiebungstensors mußte man einen Tensor anderer Art suchen, der ebenfalls die Formänderung eines Körperelementes vollständig beschreibt und auch große aufeinander folgende Verformungen durch eine einfache Rechenoperation wiedergibt. Dieses leistet der Tensor Λ, der den materiellen Vektor $d\mathfrak{l}$ nicht wie der Tensor E mit der Verschiebung $d\mathfrak{u}$ verbindet, sondern mit dem durch die Verschiebung aus $d\mathfrak{l}$ gewordenen materiellen Vektor

$$d\mathfrak{l} + d\mathfrak{u} = d\mathfrak{L} = d\mathfrak{l} \cdot \Lambda. \qquad [22]$$

Wir nennen diesen Tensor Λ den Längungstensor ohne die Vorsilbe Ver . . ., weil er ja nicht die Veränderung des alten Längenvektors $d\mathfrak{l}$, sondern den neuen Längenvektor $d\mathfrak{L}$ liefert. Analog hierzu wollen wir auch von der Formung statt von der Verformung eines Körperelementes, immer dann sprechen, wenn wir an seinen Übergang von einer alten in eine neue Form denken.

Mittels des Identitätstensors I kann man [22] auch schreiben*)

$$d\mathfrak{l} \cdot \Lambda \overset{22.5}{=\!=} d\mathfrak{l} + d\mathfrak{l} \cdot E = d\mathfrak{l} \cdot (I + E).$$

Zwischen dem Verschiebungstensor E und dem Längungstensor Λ besteht also der Zusammenhang

$$\Lambda = I + E. \qquad [23]$$

Als Beispiele seien die Längungstensoren der in Abb. 1 gezeichneten Formung

$$\Lambda = \begin{vmatrix} 4/3 & 2/3 & 0 \\ 0 & 3/4 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

und der beiden in Abb. 2 gezeichneten Formungen

$$\Lambda_a = \begin{vmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}, \quad \Lambda_b = \begin{vmatrix} 1 & 1/2 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

aufgeschrieben.

Der Längungstensor ist unter anderem Namen und in anderer Schreibweise (Indizeschreibweise) schon von H. Hencky (1), von H. Richter (2), von Green und Zerna (3) (dort auch weitere Literaturangaben) und von Segawa (4) benutzt worden. In der hier verwendeten Schreibweise hat der Verfasser die weiter unten besprochenen Untersuchungen (5), (6) durchgeführt.

3.2. Der Vollständigkeit halber und um die Gültigkeitsgrenzen deutlich zu machen sowie um einen Einwand von H. Hencky zu widerlegen, sei an dieser Stelle die Aufstellung des Längungstensors ohne Rückgriff auf den Verschiebungstensor erneut

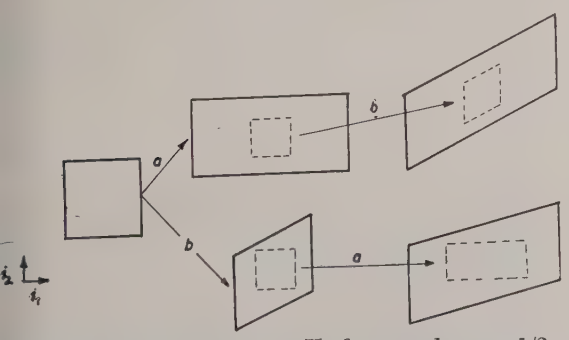


Abb. 2. Verformung a: $\varepsilon_1 = 1$, Verformung b: $\gamma_{12} = 1/2$. Verformung ab: $\varepsilon_1 = 1$, $\gamma_{12} = 1$. Verformung ba: $\varepsilon_1 = 1$, $\gamma_{12} = 1/2$.

*) Die Nummern über dem Gleichheitszeichen verweisen auf die hier herangezogenen vorangehenden Gleichungen.

mitgeteilt. Wir legen ein Cartesiches Koordinatensystem mit seinen Achsen parallel zu den Basisvektoren $\mathfrak{i}_\nu$ ($\nu = 1, 2, 3$) und bezeichnen die Koordinaten des Anfangpunktes des Vektors $d\mathfrak{l}$ mit x_ν, des Vektors $d\mathfrak{L}$ mit X_ν. Die Koordinaten der den Anfangspunkten benachbarten Endpunkte beider Vektoren sind dann $x_\nu + dx_\nu$ und $X_\nu + dX_\nu$. Folglich sind

$$\left.\begin{aligned} d\mathfrak{l} &= dx_1\,\mathfrak{i}_1 + dx_2\,\mathfrak{i}_2 + dx_3\,\mathfrak{i}_3, \\ d\mathfrak{L} &= dX_1\,\mathfrak{i}_1 + dX_2\,\mathfrak{i}_2 + dX_3\,\mathfrak{i}_3. \end{aligned}\right\} \qquad [24]$$

Außer in gleich noch zu besprechenden Ausnahmefällen sind nun wegen des materiellen Zusammenhaltes innerhalb des Körpers die drei Koordinaten X_ν allenthalben stetige und differenzierbare Funktionen der drei Koordinaten x_ν. Nach den Grundlehren der Differentialrechnung sind also

$$dX_\nu = \frac{\partial X_\nu}{\partial x_1}dx_1 + \frac{\partial X_\nu}{\partial x_2}dx_2 + \frac{\partial X_\nu}{\partial x_3}dx_3. \qquad [25]$$

Bilden wir also aus den hier vorkommenden partiellen Differentialquotienten als Maßzahlen den Tensor

$$\mathfrak{A} = \left\{\begin{aligned} &+\frac{\partial X_1}{\partial x_1}\mathfrak{i}_1\mathfrak{i}_1 + \frac{\partial X_2}{\partial x_1}\mathfrak{i}_1\mathfrak{i}_2 + \frac{\partial X_3}{\partial x_1}\mathfrak{i}_1\mathfrak{i}_3 \\ &+\frac{\partial X_1}{\partial x_2}\mathfrak{i}_2\mathfrak{i}_1 + \frac{\partial X_2}{\partial x_2}\mathfrak{i}_2\mathfrak{i}_2 + \frac{\partial X_3}{\partial x_2}\mathfrak{i}_2\mathfrak{i}_3 \\ &+\frac{\partial X_1}{\partial x_3}\mathfrak{i}_3\mathfrak{i}_1 + \frac{\partial X_2}{\partial x_3}\mathfrak{i}_3\mathfrak{i}_2 + \frac{\partial X_3}{\partial x_3}\mathfrak{i}_3\mathfrak{i}_3 \end{aligned}\right\}, \qquad [26]$$

so hat er tatsächlich die durch Ausmultiplizieren nachweisbare Eigenschaft

$$d\mathfrak{l}\cdot\mathfrak{A} \overset{24.26}{=\!=} \left\{\begin{aligned} &+\frac{\partial X_1}{\partial x_1}dx_1\,\mathfrak{i}_1 + \frac{\partial X_2}{\partial x_1}dx_1\,\mathfrak{i}_2 + \frac{\partial X_3}{\partial x_1}dx_1\,\mathfrak{i}_3 \\ &+\frac{\partial X_1}{\partial x_2}dx_2\,\mathfrak{i}_1 + \frac{\partial X_2}{\partial x_2}dx_2\,\mathfrak{i}_2 + \frac{\partial X_3}{\partial x_2}dx_2\,\mathfrak{i}_3 \\ &+\frac{\partial X_1}{\partial x_3}dx_3\,\mathfrak{i}_1 + \frac{\partial X_2}{\partial x_3}dx_3\,\mathfrak{i}_2 + \frac{\partial X_3}{\partial x_3}dx_3\,\mathfrak{i}_3 \end{aligned}\right\}$$

$$\overset{25}{=} dX_1\,\mathfrak{i}_1 + dX_2\,\mathfrak{i}_2 + dX_3\,\mathfrak{i}_3 \overset{24}{=} d\mathfrak{L},$$

übereinstimmend mit [22].

Der Längungstensor $\mathfrak{A}$ existiert nach diesem Beweise allenthalben dort, wo alle drei Koordinaten X_ν nach allen drei Koordinaten x_ν differenzierbar sind. Die im Beweise angekündigten Ausnahmefälle liegen nur dort vor, wo während der Formung entweder ein Bruch oder eine Gleitung um einen endlichen Gleitweg längs einer Gleitfläche stattgefunden hat oder wo zwei verschiedene Formungen zusammenstoßen. In den Fällen des Bruches und der Gleitung haben die X_ν an der Bruch- oder der Gleitfläche Unstetigkeitsstellen. Der dritte Fall tritt z. B. ein in einem aus Stücken verschiedenen Stoffes zusammengesetzten Körper; denn beiderseits jeder Stoffgrenzfläche finden in den aneinanderstoßenden Stücken verschiedene Formungen statt. Infolgedessen erhalten manche Kurven, die vor der Formung die Grenzfläche glatt durchsetzten, dort durch die Formung einen Knick und sind danach zwar noch stetig, aber dort nicht mehr eindeutig differenzierbar. Der Längungstensor existiert zwar auf jeder Seite jeder Bruch-, Gleit- oder Stoffgrenzfläche, kann aber beiderseits verschieden sein und darf deshalb nicht angewendet werden auf Vektoren, die solch eine Fläche durchstoßen.

Daß wir die Koordinatendifferenzen dx_ν und dX_ν differentiell klein und die Vektoren $d\mathfrak{l}$ und $d\mathfrak{L}$ differentiell kurz vorausgesetzt haben, bedeutet keine Einschränkung der Allgemeinheit und keinen Nachteil des Längungstensors gegenüber dem Verschiebungstensor. Denn in inhomogenen, d. s. von Ort zu Ort variablen Formungen sind die Verschiebungen wie die Längungen Ortsfunktionen, und der Verschiebungs- wie der Längungstensor darf nur örtlich, d. h. nur auf differentielle Vektoren $d\mathfrak{l}$ angewendet werden. Nur in dem Sonderfalle homogener Formung ist der Längungstensor allenthalben gleich und darf auf jeden beliebig langen, nur innerhalb des Homogenitätsbereiches liegenden Vektor angewendet werden.

3.3. Von H. Hencky ist die Allgemeingültigkeit der Gleichungen [22] und [26] wiederholt bestritten worden. Um unsere Gleichungen gegen den Einwand von so bedeutender Seite zu rechtfertigen, muß der Trugschluß aufgedeckt werden, der Hencky unterlaufen ist.

Der von ihm in mehreren Vorträgen an Stelle unserer Gleichung [22] verwendete Ansatz ist in dem zitierten Aufsatz (1) abgeleitet. Nachdem Hencky zunächst die affine Abbildung eines differentiellen Körperelementes formuliert hat (seine Gleichung [1]), betrachtet er eine Abbildung eines endlichen Körperstückes gemäß seiner Gleichung [2], die in unserer Schreibweise

$$\mathfrak{L} = \frac{\mathfrak{l}\cdot\mathfrak{A} + \mathfrak{b}}{1 + \mathfrak{c}\cdot\mathfrak{l}} \qquad [\mathrm{H}\,2]$$

lautet. Da hierin der Tensor $\mathfrak{A}$ und die Vektoren $\mathfrak{b}$ und $\mathfrak{c}$ ortsunabhängig sind, so ist dies eine „kollineare" Abbildung, die die affine Abbildung als den Sonderfall $\mathfrak{c} = 0$ enthält. Aus dieser Gleichung folgert Hencky richtig die Abbildung eines differentiellen Elementes seines Körperstük-

kes; seine Gleichung [2a] lautet in unserer Schreibweise

$$d\mathfrak{L} = d\mathfrak{l} \cdot \frac{A + c\mathfrak{L}}{1 - c \cdot \mathfrak{l}}. \qquad \text{[H 2a]}$$

Der richtige Schluß hieraus und aus [22] wäre, daß in der von Hencky betrachteten kollinearen Abbildung der Längungstensor die besondere Form

$$A = \frac{A + c\,\mathfrak{L}}{1 - c \cdot \mathfrak{l}}$$

hat. Diese Gleichung ändert nichts an unserer Gleichung [22], Henkys Gleichung [1], sondern ist eine Aussage über die Ortsabhängigkeit des Längungstensors.

Aber weil die kollineare Abbildung eines endlichen Körperstückes eine allgemeinere ist als die affine Abbildung, so glaubt Hencky irrtümlich, daß auch seine Abbildung [H2a] eines differentiellen Körperelementes eine allgemeinere sei als unsere Abbildung [22] mit einziger Ausnahme des Sonderfalles $c = 0$, in dem [H2a] zu

$$d\,\mathfrak{L} = d\mathfrak{l} \cdot A$$

wird. Nur diese Gleichung vergleicht Hencky mit seiner Gleichung [1] (unserer Gleichung [22]), folgert daraus $A = A$ und setzt dies in seine Gleichung [2a] ein:

$$d\mathfrak{L} = d\mathfrak{l} \cdot \frac{A + c\mathfrak{L}}{1 - c \cdot \mathfrak{l}}.$$

Indem er außerdem $\mathfrak{L} = \mathfrak{l} + \mathfrak{u}$ setzt und sich beschränkt auf den Ort $\mathfrak{l} = 0$, erhält er die in seinen Vorträgen als Ausgangsgleichung benutzte Gleichung [2b], die in unserer Schreibweise

$$d\mathfrak{L} = d\mathfrak{l} \cdot (A + c\mathfrak{u}) \qquad \text{[H 2b]}$$

lautet.

Hencky hat also übersehen, daß auch in der allgemeinsten differenzierbaren Abbildung endlicher Körperstücke jedes differentielle Element affin abgebildet wird. Obwohl seine kollineare Abbildung allgemeiner ist als die affine, ist doch seine Abbildung des differentiellen Elementes eine recht spezielle, gerade weil sie aus einer kollinearen Abbildung stammt und nicht aus einer nur durch die Forderung der Differenzierbarkeit eingeschränkten, sonst ganz allgemeinen Abbildung. Aus der Verkennung dieses Sachverhaltes gelangt Hencky zu dem überflüssigen Zusatzglied in der Klammer der Gleichung (H2b).

4.1. Wenn nach einer Formung A_a durch die aus dem Ausgangsvektor $d\mathfrak{l}$ der Vektor $d\mathfrak{L}_a = d\mathfrak{l} \cdot A_a$ geworden ist, eine zweite Formung A_b vorgenommen wird, so spielt in ihr $d\mathfrak{L}_a$ die Rolle des Ausgangsvektors, so daß schließlich aus $d\mathfrak{l}$ der Vektor

$$d\mathfrak{L}_{ab} = d\,\mathfrak{L}_a \cdot A_b = (d\mathfrak{l} \cdot A_a) \cdot A_b = d\mathfrak{l} \cdot (A_a \cdot A_b)$$

wird. Vergleichen wir diese Gleichung mit [22], so finden wir:

Aus zwei nacheinander vorgenommenen Formungen mit den Längungstensoren A_a und A_b resultiert die Formung mit dem Längungstensor

$$A_{ab} = A_a \cdot A_b. \qquad \text{[27]}$$

Würden beide Formungen in umgekehrter Reihenfolge vorgenommen, so würde

$$A_{ba} = A_b \cdot A_a$$

resultieren, und dieses Produkt ist im allgemeinen verschieden von $A_a \cdot A_b = A_{ab}$. Dieses Ergebnis stimmt überein mit der unter 2 behandelten Eigenschaft aufeinander folgender Formungen.

Als Beispiele seien die oben aufgeschriebenen Längungstensoren A_a und A_b der in Abbildung 2 gezeichneten Formungen multipliziert:

$$A_{ab} = A_a \cdot A_b$$
$$= (2\,i_1 i_1 + i_2 i_2 + i_3 i_3) \cdot (i_1 i_1 + \frac{1}{2}\, i_1 i_2 + i_2 i_2 + i_3 i_3)$$
$$= 2\,i_1 i_1 + i_1 i_2 + i_2 i_2 + i_3 i_3 = \begin{Vmatrix} 2 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{Vmatrix},$$

$$A_{ba} = A_b \cdot A_a$$
$$= (i_1 i_1 + \frac{1}{2}\, i_1 i_2 + i_2 i_2 + i_3 i_3) \cdot (2\,i_1 i_1 + i_2 i_2 + i_3 i_3)$$
$$= 2\,i_1 i_1 + \frac{1}{2} i_1 i_2 + i_2 i_2 + i_3 i_3 = \begin{Vmatrix} 2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{Vmatrix}.$$

4.2. Wir können nun auch allgemein angeben, durch welche Rechenoperationen zwei Verschiebungstensoren E_a und E_b zu verbinden sind, um den aus beiden nacheinander vorgenommenen Verschiebungen resultierenden Verschiebungstensor E_{ab} zu gewinnen:

$$E_{ab} \overset{23}{=} A_{ab} - I \overset{27}{=} A_a \cdot A_b - I \overset{23}{=} (I + E_a) \cdot (I + E_b) - I$$
$$= I + E_a + E_b + E_a \cdot E_b - I$$
$$= E_a + E_b + E_a \cdot E_b. \qquad \text{[28]}$$

Er ist die Summe nicht nur aus den einzelnen Verschiebungstensoren; es muß außerdem noch das Produkt aus beiden dazu addiert werden. Nur wenn alle Maßzahlen dieses Produktes klein sind, darf es weggelassen werden. In diesem Falle ist die Addition $E_a + E_b$ leichter durchzuführen als die Multiplikation $A_a \cdot A_b$ ge-

mäß [27]. Wenn jedoch das Produkt $E_a \cdot E_b$ nicht vernachlässigt werden darf, so erfordert die Formel [28] eine Multiplikation zweier Tensoren und eine Addition dreier Tensoren, dagegen die Formel [27] nur eine Multiplikation. Hierin liegt der mathematische Vorteil des Längungstensors für große Formänderungen, während für kleine Verformungen unbestreitbar mit dem Verschiebungstensor bequemer zu rechnen ist.

Findet nach einer beliebigen Formung Λ eine zusätzliche differentielle Verformung δE statt, so wird Λ um $\delta\Lambda$ in $\Lambda + \delta\Lambda$ geändert. Wir können aber auch sagen, daß auf die Formung Λ die Formung $I + \delta E$ gefolgt ist und gemäß [23] und [27] zu der Formung $\Lambda \cdot (I + \delta E)$ geführt hat. Folglich ist

$$\Lambda + \delta\Lambda = \Lambda \cdot (I + \delta E) = \Lambda + \Lambda \cdot \delta E,$$
$$\delta\Lambda = \Lambda \cdot \delta E. \qquad [29]$$

5. Bis hierher haben wir nur untersucht und mittels des Längungstensors beschrieben, wie ein materieller Vektor durch eine Formung geändert wird. Ebenso wichtig ist die Änderung der materiellen Flächen, weil an ihnen die Spannungen angreifen. Aus Abbildung 3 ist ersichtlich, daß die Flächennormalen, durch die in der Vektorrechnung die Flächen dargestellt werden, sich anders ändern als die materiellen Vektoren. Wie sie sich verhalten, ergibt sich aus einer Untersuchung der physikalischen Bedeutung der Invarianten $|\Lambda|$.

Es sei uns der Längungstensor in einem Körperelement gegeben als die Dyade

$$\Lambda = \mathfrak{i}_1 \mathfrak{q}_1 + \mathfrak{i}_2 \mathfrak{q}_2 + \mathfrak{i}_3 \mathfrak{q}_3.$$

In dem Körperelement denken wir uns einen Würfel mit dem Volumen dv. Seine Kanten seien parallel zu den Basisvektoren $\mathfrak{i}_\nu$ ($\nu = 1, 2, 3$) gerichtet, also gleich $d\mathfrak{l}_\nu = \sqrt[3]{dv} \cdot \mathfrak{i}_\nu$. Durch die Formung werden

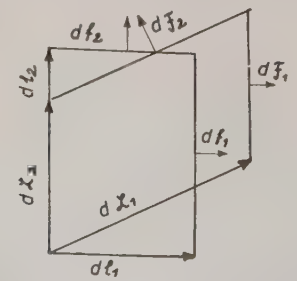


Abb. 3. Durch eine Formung werden aus den Kanten $d\mathfrak{l}$ und den Flächennormalen $d\mathfrak{f}$ die Kanten $d\mathfrak{L}$ und die Flächennormalen $d\mathfrak{F}$

aus ihnen die Kanten

$$d\mathfrak{L}_\nu \overset{22}{=} d\mathfrak{l}_\nu \cdot \Lambda = \sqrt[3]{dv} \cdot \mathfrak{i}_\nu \cdot (\mathfrak{i}_1 \mathfrak{q}_1 + \mathfrak{i}_2 \mathfrak{q}_2 + \mathfrak{i}_3 \mathfrak{q}_3) = \sqrt[3]{dv} \cdot \mathfrak{q}_\nu$$

eines Parallelepipeds mit dem Volumen

$$dV = [d\mathfrak{L}_1\, d\mathfrak{L}_2\, d\mathfrak{L}_3] = \sqrt[3]{dv} \cdot \sqrt[3]{dv} \cdot [\mathfrak{q}_1\, \mathfrak{q}_2\, \mathfrak{q}_3] \overset{13}{=} dv \cdot |\Lambda|.$$

Da jedes Körperelement aus solchen Würfeln zusammengesetzt gedacht werden kann, so ist die Invariante $|\Lambda|$ des Längungstensors gleich dem Verhältnis

$$|\Lambda| = dV/dv \qquad [30]$$

des Volumens dV des Körperelementes nach der Formung zu seinem Volumen dv vor der Formung.

Nun betrachten wir in dem Körperelement eine schiefe Säule mit der Grundflächennormalen $d\mathfrak{f}$ und der Achse $d\mathfrak{l}$ vor der Formung, mit der Grundflächennormalen $d\mathfrak{F}$ und der Achse $d\mathfrak{L}$ nach der Formung. Ihr Volumen ist $dv = d\mathfrak{l} \cdot d\mathfrak{f}$ vor, $dV = d\mathfrak{L} \cdot d\mathfrak{F}$ nach der Formung. Es muß also die Gleichung bestehen

$$|\Lambda|\, d\mathfrak{l} \cdot d\mathfrak{f} = |\Lambda|\, dv \overset{30}{=} dV = d\mathfrak{L} \cdot d\mathfrak{F} \overset{22}{=} d\mathfrak{l} \cdot \Lambda \cdot d\mathfrak{F}.$$

Da diese Gleichung für jede Richtung und jede Länge der anfänglichen Säulenachse $d\mathfrak{l}$ erfüllt sein muß, so folgt

$$\left.\begin{aligned} d\mathfrak{f} &= |\Lambda|^{-1} \Lambda \cdot d\mathfrak{F}, \\ d\mathfrak{F} &= |\Lambda|\, \Lambda^{-1} \cdot d\mathfrak{f} = |\Lambda|\, d\mathfrak{f} \cdot \tilde{\Lambda}^{-1}. \end{aligned}\right\} \qquad [31]$$

6. Wir bezeichnen nun mit $d\mathfrak{K}$ die auf ein Flächenelement mit der Normalen $d\mathfrak{F}$ wirkende Kraft. Nach den Grundlehren der Mechanik der Kontinua existiert der schon erwähnte und in Gleichung [21] benutzte symmetrische Spannungstensor

$$\Sigma = \tilde{\Sigma} \qquad [32]$$

mit der Eigenschaft

$$d\mathfrak{K} = \Sigma \cdot d\mathfrak{F}. \qquad [33]$$

Die Gleichung

$$d\mathfrak{K} \overset{33,\,31}{=\!=} \Sigma \cdot |\Lambda|\, \Lambda^{-1} \cdot d\mathfrak{f}$$

verbindet dieselbe Kraft $d\mathfrak{K}$ mit der Flächennormalen $d\mathfrak{f}$ desselben Flächenelementes vor der Formung. Wir schreiben diese Gleichung

$$d\mathfrak{K} = K \cdot d\mathfrak{f}, \qquad [34]$$

indem wir den Krafttensor

$$K = |\Lambda|\, \Sigma \cdot \Lambda^{-1} \qquad [35]$$

einführen. Er braucht nicht symmetrisch zu sein, hat aber die Eigenschaft

$$K \cdot \Lambda \overset{35,\,32}{=\!=} \widetilde{K \cdot \Lambda}. \qquad [36]$$

Daß wir in den die Tensoren Λ und Σ einführenden Gleichungen [22] und [33] den

Vektor als Faktor einmal vor, einmal hinter den Tensor geschrieben haben, bringt den Vorteil, daß einige der unten folgenden Formeln bequemer schreibbar sind, als wenn beidemal der Vektor vor oder beidemal hinter dem Tensor stände. Die Definition des Längungstensors Λ in der Schreibweise [22] bringt den Vorteil, daß Tensoren, die aufeinander folgende Formungen beschreiben, in ihrer Reihenfolge von links nach rechts aufzuschreiben und zu multiplizieren sind.

7. Um die an einem Körperelement von den auf seine Oberfläche wirkenden Kräften geleistete Formungsarbeit zu berechnen, betrachten wir wieder in dem Element ein Parallelepiped. Von einer Ecke gehen die drei Kanten $d\mathfrak{L}_1$, $d\mathfrak{L}_2$, $d\mathfrak{L}_3$ aus. Die sechs Flächen des Parallelepipeds haben also die Flächennormalen

$$\pm d\mathfrak{F}_1 = \pm d\mathfrak{L}_2 \times d\mathfrak{L}_3 \overset{6}{=} \pm [d\mathfrak{L}_1\, d\mathfrak{L}_2\, d\mathfrak{L}_3]\, d\mathfrak{L}^*_1 = \pm dV \cdot d\mathfrak{L}^*_1$$

und entsprechend

$$\pm d\mathfrak{F}_\nu = \pm dV \cdot d\mathfrak{L}^*_\nu \quad (\nu = 1, 2, 3)$$

(je zwei einander gegenüberliegende Flächen unterscheiden sich durch das Vorzeichen ihrer Normalen). Auf jede Fläche wirkt die Kraft

$$\pm d\mathfrak{K}_\nu \overset{33}{=} \pm \Sigma \cdot d\mathfrak{F}_\nu.$$

Wenn nun unter dieser Belastung eine zusätzliche differentielle Verformung δE stattfindet, so verschieben sich je zwei einander gegenüberliegenden Flächen gegeneinander um den Weg

$$d\,\delta \mathfrak{u}_\nu \overset{5}{=} d\mathfrak{L}_\nu \cdot \delta E,$$

und jede Kraft $d\mathfrak{K}_\nu$ leistet die Arbeit

$$d\,\delta \mathfrak{u}_\nu \cdot d\mathfrak{K}_\nu = d\mathfrak{L}_\nu \cdot \delta E \cdot \Sigma \cdot d\mathfrak{F}_\nu$$

$$= d\mathfrak{L}_\nu \cdot \delta E \cdot \Sigma \cdot dV \cdot d\mathfrak{L}^*_\nu \overset{11}{=} \overbrace{\delta E \cdot \Sigma \cdot d\mathfrak{L}^*_\nu\, d\mathfrak{L}_\nu}\, dV.$$

Die gesamte an dem Parallelepiped geleistete Arbeit beträgt also

$$\delta dA = \overbrace{\delta E \cdot \Sigma \cdot (d\mathfrak{L}_1^*\, d\mathfrak{L}_1 + d\mathfrak{L}_2^*\, d\mathfrak{L}_2 + d\mathfrak{L}_3^*\, d\mathfrak{L}_3)}\, dV$$

$$\overset{7}{=} \overbrace{\delta E \cdot \Sigma \cdot I}\, dV = \overbrace{\delta E \cdot \Sigma}\, dV \overset{30}{=} \overbrace{\delta E \cdot \Sigma}\, |\, \Lambda\, |\, dv$$

$$\overset{35}{=} \overbrace{\delta E \cdot K \cdot \Lambda}\, dv \overset{14}{=} \overbrace{\Lambda \cdot \delta E \cdot K}\, dv \overset{29}{=} \overbrace{\delta \Lambda \cdot K}\, dv. \quad [37]$$

8. Die Brauchbarkeit des bisher entwickelten mathematischen Rüstzeuges soll nun vorgeführt werden an zwei idealisierten Formungsgesetzen, nämlich dem des „idealen Kautschuks" oder „Elastomeren" und am Hookschen Elastizitätsgesetz. Das Fortschreiten zu den eigentlich rheologisch interessanten Stoffen muß der weiteren Bearbeitung überlassen bleiben.

8.1. Unter idealem Elastomeren wird ein fiktiver Stoff verstanden, in dem mechanische Spannungen nur gemäß der thermokinetischen Hypothese entstehen, in dem aber infolge der Gelenkigkeit der Kettenmoleküle nicht auch die Steifigkeit der chemischen Bindungen an der Aufrechterhaltung der statischen Spannungen mitwirkt. In einer früheren Veröffentlichung (5) hat der Verfasser dargelegt, daß durch solchen idealisierten Stoff hindurch äußere Kräfte nur als Impulse fortgeleitet werden können, also ebenso wie gemäß der kinetischen Gastheorie durch ein Gas hindurch. Jedoch unterscheidet sich das Elastomere von dem Gas dadurch, daß während der langwegigen Brownschen Bewegung nicht nur Stöße zwischen einander treffenden Atomgruppen übertragen werden, sondern auch Impulse gemäß den Gesetzen der Dynamik durch die Molekülketten laufen. Deshalb ist die in einem Elastomeren auf ein Flächenelement $d\mathfrak{F}$ wirkende Kraft $d\mathfrak{K} = d\mathfrak{Z} - p\, d\mathfrak{F}$ zusammengesetzt aus einer Druckkraft $p\, d\mathfrak{F}$ (Druckkräfte werden negativ, Zugkräfte positiv gerechnet) und aus einer Zugkraft $d\mathfrak{Z}$. Es seien in einem Körperelement df und $df + \delta df$ zwei gleich große und fast gleich orientierte Flächenelemente. Nach der Belastung und Formung wirken darauf außer den Druckkräften $p d\mathfrak{F}$ und $p\,(d\mathfrak{F} + \delta d\mathfrak{F})$ die Züge $d\mathfrak{Z}$ und $d\mathfrak{Z} + \delta d\mathfrak{Z}$. Über sie hat eine subtile Untersuchung in der genannten Arbeit ergeben, daß $\delta d\mathfrak{Z}$ rechtwinklig zu $d\mathfrak{F}$ gerichtet ist:

$$d\mathfrak{F} \cdot \delta\, d\mathfrak{Z} = 0. \quad [38]$$

Mit den damals ihm zur Verfügung stehenden mathematischen Mitteln hat der Verfasser die Gleichung [38] nur für zylindersymmetrische Belastung und Formung ausgewertet. Nachdem er später das oben mitgeteilte Rüstzeug besaß, hat er dieselbe Gleichung ohne Beschränkung der Art der Formung folgendermaßen gelöst. Aus [38] folgt

$$0 \overset{38}{=\!=} d\mathfrak{F} \cdot \delta\,(d\mathfrak{K} + p\, d\mathfrak{F}) \overset{33}{=\!=} d\mathfrak{F} \cdot \delta\,(\Sigma + p\, I) \cdot d\mathfrak{F} = d\mathfrak{F} \cdot (\Sigma + p\, I) \cdot \delta\, d\mathfrak{F}$$
$$\overset{31}{=\!=} |\, \tilde{\Lambda}\, |\, df \cdot \Lambda^{-1} \cdot (\Sigma + p\, I) \cdot |\, \Lambda\, |\, \Lambda^{-1} \cdot \delta\, df$$
$$\overset{35}{=\!=} |\, \tilde{\Lambda}\, |\, df \cdot \Lambda^{-1} \cdot (K + |\, \Lambda\, |\, p\, \Lambda^{-1}) \cdot \delta\, df.$$

Andererseits ist wegen der Flächengleichheit der Flächenelemente df und $df + \delta df$:

$$0 = \delta\,(df^2) = 2\, df \cdot \delta\, df = 2\, df \cdot I \cdot \delta\, df.$$

Da die beiden letzten Gleichungen für jedes Paar Flächenelemente df und df

$+ \delta d\mathfrak{f}$ bestehen, so müssen die in beiden Gleichungen zwischen $d\mathfrak{f}$ und $\delta d\mathfrak{f}$ stehenden Tensoren zueinander proportional sein:

$$\tilde{\Lambda}^{-1} \cdot (K + |\Lambda| p \Lambda^{-1}) = w I,$$
$$K = w \tilde{\Lambda} - |\Lambda| p \Lambda^{-1}, \qquad [39]$$

worin w eine von $d\mathfrak{f}$ und $\delta d\mathfrak{f}$ unabhängige skalare Größe ist. Man überzeugt sich, daß [39] die Forderung [36] erfüllt:

$$K \cdot \Lambda \overset{39}{=} w \tilde{\Lambda} \cdot \Lambda - |\Lambda| p I = \widetilde{K \cdot \Lambda}.$$

Für die Formungsarbeit ergibt sich

$$\delta d A \overset{37\,39}{=} \delta \widetilde{\Lambda \cdot (w \tilde{\Lambda} - |\Lambda| p \Lambda^{-1})}\, d v$$
$$\overset{19,20}{=} \left(\frac{1}{2} w \delta \widetilde{\tilde{\Lambda} \cdot \Lambda} - p \delta |\Lambda|\right) d v. \qquad [40]$$

Unter der aus der thermokinetischen Hypothese zu folgernden Annahme, daß die spezifische Wärme unabhängig von der Formung ist, und unter der weiteren Annahme, daß ebenso wie in einem realen Gase der Druck p zwar vom Volumen, sonst aber nicht von der Formung beeinflußt wird, liefert eine thermodynamische Betrachtung, daß p und w beide linear von der Temperatur T, außerdem p nur von der Invarianten $|\Lambda|$ und w nur von der Invarianten $\widetilde{\tilde{\Lambda} \cdot \Lambda}$ abhängen. Ob die Funktionen

$$w = w(\widetilde{\tilde{\Lambda} \cdot \Lambda}, T), \quad p = p(|\Lambda|, T) \qquad [41]$$

für alle Elastomere dieselben oder ob sie charakteristisch für jedes Elastomer sind, kann experimentell untersucht werden. Da im Ausgangszustande $\Lambda = I$ keine Spannungen herrschen, muß zwischen den Anfangswerten von w und p die Beziehung

$$0 = w(\hat{I}, T) - p(|I|, T) \overset{15}{=} w(3, T) - p(1, T) \qquad [42]$$

erfüllt sein. Wie der weitere Verlauf beider Funktionen aus dem Zugversuch oder aus dem Torsionsversuch ermittelt werden kann, ist schon mitgeteilt (6) worden.

Schreibt man den Längungstensor als Produkt $\Omega \cdot \Gamma$ aus einem Versor Ω und einem symmetrischen Tensor $\Gamma = \tilde{\Gamma}$, was stets möglich ist (siehe auch A.3.), so kann der Spannungstensor der Elastomere geschrieben werden:

$$\Sigma \overset{35,39}{=} |\Lambda|^{-1} w(\widetilde{\tilde{\Lambda} \cdot \Lambda}, T)\, \tilde{\Lambda} \cdot \Lambda - p(|\Lambda|, T) \cdot I$$
$$\overset{14,9,10}{=} |\Gamma|^{-1} w(\hat{\Gamma^2}, T) \cdot \Gamma^2 - p(|\Gamma|, T) I.$$

Hierin kommt der Versor Ω nicht mehr vor. Physikalisch bedeutet dies, daß der Zusammenhang zwischen dem Spannungszustand und der Formung unabhängig ist von der durch den Versor beschriebenen Drehung des Körperelementes.

8.2. Das Hookesche Gesetz als Beziehung zwischen dem Krafttensor und dem Längungstensor zu schreiben, mag überflüssig erscheinen, weil die Stoffe, die ihm gehorchen, dies nur innerhalb der engen Elastizitätsgrenzen tun, wo der Verschiebungstensor wegen der Kleinheit seiner Maßzahlen bequemer als der Längungstensor anwendbar ist (vgl. 4.2.). Indessen spielt das Hookesche Gesetz auch eine Rolle in großen Verformungen plastischer Körper wegen deren elastischer Rückfederung während jeder Entlastung.

Die nächstliegende Einführung des Längungstensors in das Hookesche Gesetz wäre die, in [21] den Verschiebungstensor E gemäß [23] durch Λ zu ersetzen:

$$K \overset{21,23}{=} G(\widetilde{\Lambda - I} + \Lambda - I + \widetilde{m \Lambda - I I})$$
$$\overset{14}{=} G(\tilde{\Lambda} + \Lambda + (m \hat{\Lambda} - 3m - 2) I).$$

Diese Gleichung erfüllt jedoch nicht die Forderung [36], weil in

$$K \cdot \Lambda = G(\tilde{\Lambda} \cdot \Lambda + \Lambda \cdot \Lambda + (m \hat{\Lambda} - 3m - 2) \Lambda)$$

der zweite und der dritte Summand in der Klammer im allgemeinen nicht symmetrische Tensoren sind. Hiermit ist zugleich ein Mangel der Gleichung [21] enthüllt. Sie ist nur eine — allerdings sehr bequeme — Näherungsgleichung für das gesuchte Elastizitätsgesetz.

Eine für unseren Zweck brauchbare Formulierung lautet

$$K = G(\tilde{\Lambda} - |\Lambda|^{-m} \Lambda^{-1}). \qquad [43]$$

Um uns zu überzeugen, daß sie näherungsweise in [21] übergeht, wenn $\Lambda = I + E$ ein nur wenig von I verschiedener Längungstensor ist, wenn also alle Maßzahlen von E klein sind, vernachlässigen wir alle Glieder, in denen diese Maßzahlen in höherer als 1. Potenz vorkommen:

$$|\Lambda| = |I + E| \approx 1 + \hat{E},$$
$$|\Lambda|^{-m} \approx (1 + \hat{E})^{-m} \approx 1 - m \hat{E},$$
$$\Lambda^{-1} = (I + E)^{-1} \approx I - E,$$
$$|\Lambda|^{-m} \Lambda^{-1} \approx (1 - m \hat{E})(I - E) \approx I - E - m \hat{E} I$$

und erhalten die mit [21] übereinstimmende Näherungsgleichung

$$K \overset{43}{=} G(\widetilde{I + E} - I + E + m \hat{E} I) =$$
$$= G(\tilde{E} + E + m \hat{E} I).$$

Ferner überzeugen wir uns, daß [43] die Forderung [36] erfüllt:

$$K \cdot \Lambda \overset{43}{=} G(\tilde{\Lambda} \cdot \Lambda - |\Lambda|^{-m} I) = \widetilde{K \cdot \Lambda}.$$

Auch für die Formungsarbeit liefert [43] eine einfache Formel:

$$\delta\, d\, A \overset{37,43}{=\!=} G\,(\delta\,\widetilde{\Lambda\cdot\tilde{\Lambda}} - |\,\Lambda\,|^{-m}\,\delta\,\widetilde{\Lambda\cdot\Lambda^{-1}})\,d\,v$$

$$\overset{19,20}{=\!=} G\Big(\frac{1}{2}\,\delta\,\widetilde{\Lambda\cdot\tilde{\Lambda}} - |\,\Lambda\,|^{-m-1}\,\delta\,|\,\Lambda\,|)\,d\,v$$

$$= G\Big[\frac{1}{2}\delta\,\widetilde{\Lambda\cdot\tilde{\Lambda}} + \frac{1}{m}\,\delta\,(|\,\Lambda\,|^{-m})\Big]\,d\,v. \qquad [44]$$

Die Gleichung [43] enthält folgende anschauliche Aussagen. Wir denken uns rechtwinklig zu einer materiellen Fläche die sie darstellende nichtmaterielle Normale $d\mathfrak{f}$ und den mit ihr zusammenfallenden, also gleich langen und gleich gerichteten Vektor $d\mathfrak{l} = d\mathfrak{f}$. Durch die Formung Λ wird aus $d\mathfrak{l}$ der Vektor $d\mathfrak{L} \overset{22}{=\!=} d\mathfrak{l}\cdot\Lambda = d\mathfrak{f}\cdot\Lambda$, aus $d\mathfrak{f}$ aber der Vektor $d\mathfrak{F} \overset{31}{=\!=} |\,\Lambda\,|\,\Lambda^{-1}\cdot d\mathfrak{f}$. Hiermit kann die auf die Fläche wirkende Kraft geschrieben werden:

$$d\,\mathfrak{K} \overset{34}{=\!=} K\cdot d\mathfrak{f} \overset{43}{=\!=} G\,(d\mathfrak{f}\cdot\Lambda - |\,\Lambda\,|^{-m}\,\Lambda^{-1}.\,d\mathfrak{f})$$
$$= G\,(d\,\mathfrak{L} - |\,\Lambda\,|^{-m-1}\,d\mathfrak{F}).$$

Sie ist also proportional und gleichgerichtet dem Abstande zwischen dem Orte, an den der materielle Endpunkt des Vektors $d\mathfrak{l}$ durch die Formung geschoben worden ist, und einem Orte auf der Normalen $d\mathfrak{F}$ derjenigen materiellen Fläche, auf deren Normalen $d\mathfrak{f}$ er vor der Formung gelegen hat. Der letztere Ort ist dem Endpunkte gleichsam von seiner Umgebung zugewiesen, und zu ihm hin wird er von seiner Umgebung zurückgezogen, desto stärker gezogen, je weiter er davon durch äußere Kräfte entfernt worden ist.

In einem Körper mit sehr großem Werte der Zahl m (Poissonsche Querzahl μ fast gleich $^1/_2$) würde nach [43] und [30] jede Volumenänderung starke Kräfte erfordern. Da solch eine geringe Krompressibilität an den Elastomeren beobachtet worden ist, ist deren Elastizitätsgesetz oft als Sonderfall $\mu \approx 1/2$, $m \approx \infty$ des Hookeschen Gesetzes aufgefaßt worden. Ein Vergleich der Gleichungen [39] und [41] mit [43] lehrt jedoch, daß nur umgekehrt das Hookesche Gesetz [43] formal als Sonderfall des Elastomergesetzes [39] angesehen werden darf, nämlich als der Sonderfall, daß die Funktion $p\ (|\,\Lambda\,|, T)$ die Potenzfunktion $G\,|\,\Lambda\,|^{-m-1}$ ist und daß die Funktion $w\,(\widetilde{\Lambda\cdot\tilde{\Lambda}}, T)$ zu einer nur von T abhängigen Funktion $w = G\,(T)$ entartet ist.

Anhang

In diesem Anhang sind Formeln der Tensoralgebra in der im Hauptteil benutzten Schreibweise zusammengestellt für diejenigen Leser, denen diese mathematische Disziplin nicht geläufig ist. Fast alle Formeln lassen sich leicht durch formale Anwendung der — als dem Leser geläufig vorausgesetzten — Vektoralgebra aus der distributiven Vorschrift der Tensormultiplikation (s. A. 2.) beweisen.

A. 1. Jeder physikalische Tensor Φ läßt sich auf verschiedene Weisen schreiben, z. B. als die „Dyade"

$$\Phi = \mathfrak{p}_1\,\mathfrak{i}_1 + \mathfrak{p}_2\,\mathfrak{i}_2 + \mathfrak{p}_3\,\mathfrak{i}_3 \qquad [1]$$

oder als die Dyade

$$\Phi = \mathfrak{i}_1\,\mathfrak{q}_1 + \mathfrak{i}_2\,\mathfrak{q}_2 + \mathfrak{i}_3\,\mathfrak{q}_3 \qquad [2]$$

oder in der Neunerform

$$\Phi = \left\{\begin{array}{l} +\varphi_{11}\,\mathfrak{i}_1\,\mathfrak{i}_1 + \varphi_{12}\,\mathfrak{i}_1\,\mathfrak{i}_2 + \varphi_{13}\,\mathfrak{i}_1\,\mathfrak{i}_3 \\ +\varphi_{21}\,\mathfrak{i}_2\,\mathfrak{i}_1 + \varphi_{22}\,\mathfrak{i}_2\,\mathfrak{i}_2 + \varphi_{23}\,\mathfrak{i}_2\,\mathfrak{i}_3 \\ +\varphi_{31}\,\mathfrak{i}_3\,\mathfrak{i}_1 + \varphi_{32}\,\mathfrak{i}_3\,\mathfrak{i}_2 + \varphi_{33}\,\mathfrak{i}_3\,\mathfrak{i}_3 \end{array}\right\} \qquad [3]$$

Hierin sind die drei $\mathfrak{p}_\mu$, die drei $\mathfrak{q}_\nu$ und die drei $\mathfrak{i}_\nu$ $(\nu,\mu = 1, 2, 3)$ je drei Vektoren, speziell die drei $\mathfrak{i}_\nu$ drei zueinander rechtwinklige Einheitsvektoren „Basisvektoren" genannt. Die ohne Multiplikationszeichen hintereinander stehenden Vektoren sind nicht miteinander multipliziert, weder skalar noch vektoriell. Die $\varphi_{\nu\mu}$ heißen die Maßzahlen des Tensors. Weil (1), (2) und (3) denselben Tensor Φ bedeuten, so bestehen zwischen den in den drei Schreibweisen vorkommenden Größen die Beziehungen

$$\mathfrak{i}_\nu\cdot\mathfrak{p}_\mu = \mathfrak{q}_\nu\cdot\mathfrak{i}_\mu = \varphi_{\nu\mu}.$$

Die Dyadenschreibweisen [1] und [2] sind vorwiegend geeignet zur Formelrechnung, die Neunerform [3] vorwiegend zur Zahlenrechnung, wenn also Ziffern an den Stellen der $\varphi_{\nu\mu}$ in [3] stehen. Wenn die drei Basisvektoren festgelegt sind, genügt es zur Festlegung eines Tensors, allein die neun Maßzahlen mitzuteilen. Dies geschieht üblicherweise in der vereinfachten Neunerform

$$\Phi = \left\{\begin{array}{lll} \varphi_{11} & \varphi_{12} & \varphi_{13} \\ \varphi_{21} & \varphi_{22} & \varphi_{23} \\ \varphi_{31} & \varphi_{32} & \varphi_{33} \end{array}\right\}.$$

Man vergesse nicht, daß dies nur eine vereinfachte Schreibweise der Summe [3] ist. Hätte man ein anders orientiertes Kreuz von Basisvektoren $\mathfrak{i}_\nu$ benutzt, so würden die Maßzahlen $\varphi_{\nu\mu}$ desselben Tensors Φ andere Werte haben (s. A. 5.).

Aus jedem Tensor Φ entsteht durch Vertauschen jedes Paares Vorder- und Hintervektor der „transponierte" oder „konjugierte" Tensor

$$\tilde{\Phi} = \mathfrak{i}_1\,\mathfrak{p}_1 + \mathfrak{i}_2\,\mathfrak{p}_2 + \mathfrak{i}_3\,\mathfrak{p}_3$$
$$= \mathfrak{q}_1\,\mathfrak{i}_1 + \mathfrak{q}_2\,\mathfrak{i}_2 + \mathfrak{q}_3\,\mathfrak{i}_3$$
$$= \left\{\begin{array}{l} +\varphi_{11}\,\mathfrak{i}_1\,\mathfrak{i}_1 + \varphi_{21}\,\mathfrak{i}_1\,\mathfrak{i}_2 + \varphi_{31}\,\mathfrak{i}_1\,\mathfrak{i}_3 \\ +\varphi_{12}\,\mathfrak{i}_2\,\mathfrak{i}_1 + \varphi_{22}\,\mathfrak{i}_2\,\mathfrak{i}_2 + \varphi_{32}\,\mathfrak{i}_2\,\mathfrak{i}_3 \\ +\varphi_{13}\,\mathfrak{i}_3\,\mathfrak{i}_1 + \varphi_{23}\,\mathfrak{i}_3\,\mathfrak{i}_2 + \varphi_{33}\,\mathfrak{i}_3\,\mathfrak{i}_3 \end{array}\right\}.$$

In der Neunerform ist es üblich, die Basisvektorenpaare $\mathfrak{i}_\nu\,\mathfrak{i}_\mu$ an ihrem Orte unvertauscht stehen zu lassen und stattdessen, was dasselbe liefert, jedes Maßzahlpaar $\varphi_{\nu\mu}$ und $\varphi_{\mu\nu}$ miteinander zu vertauschen. Nur wenn in einem Tensor Φ alle $\varphi_{\nu\mu} = \varphi_{\mu\nu}$, so hat er die Eigenschaft $\tilde{\Phi} = \Phi$. Solche Tensoren heißen „symmetrisch". Sind in einem Tensor alle $\varphi_{\nu\mu} = -\varphi_{\mu\nu}$ (also $\varphi_{\nu\nu} = 0$), so hat er die Eigenschaft $\tilde{\Phi} = -\Phi$ und heißt „antisymmetrisch".

Die Summe oder Differenz aus zwei Tensoren bildet man durch Addieren oder Subtrahieren der gleichindizierten Maßzahlen. Unterscheiden wir die in [1], [2] und [3] vorkommenden Vektoren und Maßzahlen durch

die Indizes a und b (außer den Basisvektoren $\mathfrak{i}_\nu$, die in beiden Tensoren dieselben sein sollen), so sind also die Maßzahlen der Tensorsumme oder -Differenz gleich $\varphi_{a\nu\mu} \pm \varphi_{b\nu\mu}$, so daß

$$\begin{aligned}\Phi_a \pm \Phi_b &= (\mathfrak{p}_{a1} \pm \mathfrak{p}_{b1})\,\mathfrak{i}_1 + (\mathfrak{p}_{a2} \pm \mathfrak{p}_{b2})\,\mathfrak{i}_2 + (\mathfrak{p}_{a3} \pm \mathfrak{p}_{b3})\,\mathfrak{i}_3 \\ &= \mathfrak{i}_1\,(\mathfrak{q}_{a1} \pm \mathfrak{q}_{b1}) + \mathfrak{i}_2\,(\mathfrak{q}_{a2} \pm \mathfrak{q}_{b2}) + \mathfrak{i}_3\,(\mathfrak{q}_{a3} \pm \mathfrak{q}_{b3}),\end{aligned}$$

$$\widetilde{\Phi_a \pm \Phi_b} = \tilde{\Phi}_a \pm \tilde{\Phi}_b.$$

Man sieht leicht ein, daß $\Phi + \tilde{\Phi}$ ein symmetrischer, $\Phi - \tilde{\Phi}$ ein antisymmetrischer Tensor ist mit der Eigenschaft

$$\frac{\Phi + \tilde{\Phi}}{2} + \frac{\Phi - \tilde{\Phi}}{2} = \Phi.$$

A.2. Jeder Tensor Φ kann auf zwei verschiedene Weisen mit jedem Vektor $\mathfrak{v}$ skalar multipliziert werden. Das eine Produkt ist*)

$$\begin{aligned}\mathfrak{v} \cdot \Phi &\underline{=}^{1} \mathfrak{v} \cdot (\mathfrak{p}_1\,\mathfrak{i}_1 + \mathfrak{p}_2\,\mathfrak{i}_2 + \mathfrak{p}_3\,\mathfrak{i}_3) \\ &= \mathfrak{v} \cdot \mathfrak{p}_1\mathfrak{i}_1 + \mathfrak{v} \cdot \mathfrak{p}_2\,\mathfrak{i}_2 + \mathfrak{v} \cdot \mathfrak{p}_3\,\mathfrak{i}_3,\end{aligned}$$

das andere Produkt ist

$$\begin{aligned}\Phi \cdot \mathfrak{v} &\underline{=}^{1} (\mathfrak{p}_1\,\mathfrak{i}_1 + \mathfrak{p}_2\,\mathfrak{i}_2 + \mathfrak{p}_3\,\mathfrak{i}_3) \cdot \mathfrak{v} \\ &= \mathfrak{p}_1\,\mathfrak{i}_1 \cdot \mathfrak{v} + \cdot \mathfrak{p}_2\,\mathfrak{i}_2 \cdot \mathfrak{v} + \mathfrak{p}_3\,\mathfrak{i}_3 \cdot \mathfrak{v}.\end{aligned}$$

Es wird also wie in der gewöhnlichen Algebra die Klammer aufgelöst und der Vektor $\mathfrak{v}$ mit demjenigen Vektor in jedem Summanden der Dyade oder der Neunerform multipliziert, dem er zunächst steht. Diese Regel gilt für jede der Schreibweisen [1], [2] und [3] und liefert aus jeder Schreibweise dasselbe Produkt, nur wiederum in verschiedenen Schreibweisen. Es sind

$$\mathfrak{v} \cdot \Phi = \tilde{\Phi} \cdot \mathfrak{v} \quad \text{und} \quad \Phi \cdot \mathfrak{v} = \mathfrak{v} \cdot \tilde{\Phi}$$

zwei Vektoren, die nur dann einander gleich sind, wenn $\Phi = \tilde{\Phi}$ ein symmetrischer Tensor ist.

Bis hierher folgen alle Regeln der aus der Zahlenalgebra gewohnten Vorschrift der Klammerauflösung. Betrachtet man den Vektor $\mathfrak{v}$ als (in Richtung oder in Länge oder in beidem) veränderlich, den Tensor Φ aber als unveränderlich, so sind auch die Vektoren $\mathfrak{v} \cdot \Phi$ und $\Phi \cdot \mathfrak{v}$ veränderlich, und zwar „lineare Vektorfunktionen" von $\mathfrak{v}$. Der Zusammenhang zwischen einer ganzen Schar von Vektoren $\mathfrak{v}$ und der Schar der Vektoren $\mathfrak{v} \cdot \Phi$ oder $\Phi \cdot \mathfrak{v}$ heißt „affine Abbildung". Im Sinne einer solchen Abbildung spricht man von der „Anwendung des Tensors Φ auf den Vektor $\mathfrak{v}$".

Auf der Unabhängigkeit des Tensors von den Vektoren, mit denen er multipliziert wird, beruht sein Nutzen. Beispiel: Ein materielles Flächenelement in einem Körper sei dargestellt durch den auf dem Flächenelement senkrechten Vektor $d\mathfrak{F}$. Seine Länge sei der Flächengröße proportional. An jeder Stelle des Körpers gibt es sehr viele verschieden orientierte Flächenelemente und somit verschieden gerichtete Normalen $d\mathfrak{F}$, und auf die verschiedenen Flächenelemente wirken verschieden starke und verschieden gerichtete Kräfte $d\mathfrak{K}$. Man kann beweisen, daß es an jeder Stelle im Körper einen Tensor, den üblicherweise in der vereinfachten Neunerform

$$\Sigma = \begin{Vmatrix} \sigma_1 & \tau_{12} & \tau_{31} \\ \tau_{12} & \sigma_2 & \tau_{23} \\ \tau_{31} & \tau_{23} & \sigma_3 \end{Vmatrix}$$

geschriebenen Spannungstensor Σ, gibt mit der Eigenschaft

$$d\mathfrak{K} = \Sigma \cdot d\mathfrak{F}; \qquad [4]$$

anderenfalls würde nicht statistisches Gleichgewicht zwischen den auf jedes Körperelement wirkenden Kräften und Kraftmomenten herrschen. Es liefert also derselbe Tensor Σ mit den verschiedenen Flächennormalen $d\mathfrak{F}$ die verschiedenen Kräfte $d\mathfrak{K}$. Somit wird der örtliche Spannungszustand vollständig durch den einen Tensor beschrieben.

Seine Diagonalmaßzahlen werden in der Technik, wie oben eingetragen, mit σ_ν bezeichnet, seine gemischten Maßzahlen mit $\tau_{\nu\mu} = \tau_{\mu\nu}$ ($\nu \neq \mu$). Er ist ein symmetrischer Tensor:

$$\Sigma = \tilde{\Sigma}.$$

Die beiden Enden jedes differentiellen materiellen Vektors $d\mathfrak{l}$ in einem Körper verschieben sich gegeneinander durch eine Verformung um den Vektor $d\mathfrak{u}$. An allen verschieden gerichteten und verschieden langen Vektoren $d\mathfrak{l}$ treten verschieden gerichtete und verschieden weite Verschiebungen $d\mathfrak{u}$ ein, aber es gibt an jedem Orte im Körper einen Tensor, den üblicherweise in vereinfachter Neunerform

$$E = \begin{Vmatrix} \varepsilon_1 & \gamma_{12} & \gamma_{13} \\ \gamma_{21} & \varepsilon_2 & \gamma_{23} \\ \gamma_{31} & \gamma_{32} & \varepsilon_3 \end{Vmatrix}$$

geschriebenen Verschiebungstensor E, mit der Eigenschaft

$$d\mathfrak{u} = d\mathfrak{l} \cdot E. \qquad [5]$$

Er beschreibt vollständig den örtlichen Verschiebungsvorgang. Im allgemeinen ist er nicht symmetrisch. Sein symmetrischer Teil $(E + \tilde{E})/2$ heißt Dehnungstensor.

A.3. Da das skalare Produkt eines Vektors $\mathfrak{v}$ mit einem Tensor Φ ein Vektor ist, kann es wiederum mit einem Vektor $\mathfrak{v}'$ oder mit einem Tensor Φ' multipliziert werden gemäß den festgelegten Regeln. Es läßt sich zeigen, daß diese mehrfachen Produkte dem assoziativen Gesetz

$$\begin{aligned}(\mathfrak{v} \cdot \Phi) \cdot \mathfrak{v}' &= \mathfrak{v} \cdot (\Phi \cdot \mathfrak{v}'), \\ (\mathfrak{v} \cdot \Phi) \cdot \Phi' &= \mathfrak{v} \cdot (\Phi \cdot \Phi')\end{aligned}$$

gehorchen, daß man also hier die Klammern weglassen kann. Zwei in der Neunerform gegebene Tensoren werden multipliziert nach der Regel der Matrizenmultiplikation.

Eine besondere Rolle spielt der Einheits- oder Identitätstensor $I = \tilde{I}$. Er hat die Eigenschaft

$$\mathfrak{v} \cdot I = I \cdot \mathfrak{v} = \mathfrak{v}$$

und infolgedessen

$$\Phi \cdot I = I \cdot \Phi = \Phi.$$

Um ihn in Dyadenform zu schreiben, wählen wir irgend drei nicht in einer gemeinsamen Ebene liegende Vektoren $\mathfrak{v}_1$, $\mathfrak{v}_2$, $\mathfrak{v}_3$ und bilden aus ihnen die dazu „reziproken" Vektoren

$$\mathfrak{v}^*_1 = \frac{\mathfrak{v}_2 \times \mathfrak{v}_3}{[\mathfrak{v}_1\,\mathfrak{v}_2\,\mathfrak{v}_3]},\ \mathfrak{v}^*_2 = \frac{\mathfrak{v}_3 \times \mathfrak{v}_1}{[\mathfrak{v}_1\,\mathfrak{v}_2\,\mathfrak{v}_3]},\ \mathfrak{v}^*_3 = \frac{\mathfrak{v}_1 \times \mathfrak{v}_2}{[\mathfrak{v}_1\,\mathfrak{v}_2\,\mathfrak{v}_3]}, \qquad [6]$$

worin $[\mathfrak{v}_1\,\mathfrak{v}_2\,\mathfrak{v}_3] = \mathfrak{v}_1 \times \mathfrak{v}_2 \cdot \mathfrak{v}_3 = \mathfrak{v}_1 \cdot \mathfrak{v}_2 \times \mathfrak{v}_3$ das „Spatprodukt" ist. Sie haben die Eigenschaft

$$\mathfrak{v}_\nu \cdot \mathfrak{v}_\nu^* = 1, \qquad \mathfrak{v}_\nu \cdot \mathfrak{v}_\mu^* = 0,\ \nu \neq \mu.$$

Hiermit schreibt sich I als Dyade

$$I = \mathfrak{v}_1\,\mathfrak{v}_1^* + \mathfrak{v}_2\,\mathfrak{v}_2^* + \mathfrak{v}_3\,\mathfrak{v}_3^* = \mathfrak{v}_1^*\,\mathfrak{v}_1 + \mathfrak{v}_2^*\,\mathfrak{v}_2 + \mathfrak{v}_3^*\,\mathfrak{v}_3. \qquad [7]$$

Im Sonderfall $\mathfrak{v}_\nu = \mathfrak{i}_\nu$ ist auch $\mathfrak{v}_\nu^* = \mathfrak{i}_\nu$ und somit

$$I = \mathfrak{i}_1\,\mathfrak{i}_1 + \mathfrak{i}_2\,\mathfrak{i}_2 + \mathfrak{i}_3\,\mathfrak{i}_3. \qquad [8]$$

*) Die Nummer über dem Gleichheitszeichen verweist auf die hier herangezogene vorangehende Gleichung.

Abgesehen von ausgearteten Tensoren, die in dieser kurzen Übersicht nicht exakt abgegrenzt zu werden brauchen, gibt es zu jedem Tensor Φ den „reziproken" Tensor Φ^{-1} mit der Eigenschaft

$$\Phi \cdot \Phi^{-1} = \Phi^{-1} \cdot \Phi = \Phi^0 = \mathrm{I}.$$

Ist Φ als die Dayde [1] gegeben, so ist

$$\Phi^{-1} = \mathfrak{i}_1 \mathfrak{p}_1^* + \mathfrak{i}_2 \mathfrak{p}_2^* + \mathfrak{i}_3 \mathfrak{p}_3^*.$$

Es gibt Tensoren Ω mit der Eigenschaft

$$\Omega^{-1} = \tilde{\Omega}, \qquad |\,\Omega\,| = 1 \qquad [9]$$

(siehe unter A.4.). Sie heißen „Versoren" und haben folgende Eigenschaft. Die Vektoren $\mathfrak{v} \cdot \Omega$ und $\Omega \cdot \mathfrak{v}$ sind ebenso lang wie die Vektoren $\mathfrak{v}$ selbst, und die Produkte $\mathfrak{v} \cdot \Omega$, $\mathfrak{v}' \cdot \Omega$ irgend zweier Vektoren $\mathfrak{v}$ und $\mathfrak{v}'$ bilden miteinander den gleichen Winkel wie die Vektoren $\mathfrak{v}$ und $\mathfrak{v}'$ selbst miteinander. Eine ganze Schar Vektoren wird also durch die Multiplikation mit einem Versor, ohne sonst eine geometrische Änderung zu erfahren, nur gedreht, alle um dieselbe Achse $\mathfrak{o}$ und um denselben Winkel ω. Jeder Tensor Φ kann geschrieben werden als Produkt aus einem Versor Ω und einem symmetrischen Tensor $\Gamma = \tilde{\Gamma}$. Der letztere ist aber nicht der symmetrische Teil $(\Phi + \tilde{\Phi})/2$. Es ist dann

$$\begin{aligned}\tilde{\Phi} \cdot \Phi = \tilde{\Gamma} \cdot \tilde{\Omega} \cdot \Omega \cdot \Gamma = \Gamma \cdot \Omega^{-1} \cdot \Omega \cdot \Gamma = \\ = \Gamma \cdot I \cdot \Gamma = \Gamma^2.\end{aligned} \qquad [10]$$

A.4. Aus jedem Tensor lassen sich gewisse Größen berechnen dadurch, daß man in jedem Summanden in den Schreibweisen [1], [2] oder [3] zwischen die hintereinander stehenden Vektoren ein Multiplikationszeichen einfügt. Ist es das Zeichen der skalaren Multiplikation, so nennen wir diese Größe die Spur des Tensors und bezeichnen sie durch einen über sein Formelzeichen gezeichneten Bogen:

$$\begin{aligned}\overbrace{\Phi} &\overset{1}{=} \mathfrak{p}_1 \mathfrak{i}_1 + \mathfrak{p}_2 \mathfrak{i}_2 + \mathfrak{p}_3 \mathfrak{i}_3 \\ &= \mathfrak{p}_1 \cdot \mathfrak{i}_1 + \mathfrak{p}_2 \cdot \mathfrak{i}_2 + \mathfrak{p}_3 \cdot \mathfrak{i}_3 \\ &\overset{2}{=} \mathfrak{i}_1 \cdot \mathfrak{q}_1 + \mathfrak{i}_2 \cdot \mathfrak{q}_2 + \mathfrak{i}_3 \cdot \mathfrak{q}_3 \\ &\overset{3}{=} \varphi_{11} + \varphi_{22} + \varphi_{33}.\end{aligned} \qquad [11]$$

Das entsprechend gebildete vektorielle Produkt schreiben wir

$$\begin{aligned}\overbrace{\Phi} &\overset{1}{=} \mathfrak{p}_1 \mathfrak{i}_1 + \mathfrak{p}_2 \mathfrak{i}_2 + \mathfrak{p}_3 \mathfrak{i}_3 \\ &= \mathfrak{p}_1 \times \mathfrak{i}_1 + \mathfrak{p}_2 \times \mathfrak{i}_2 + \mathfrak{p}_3 \times \mathfrak{i}_3 \\ &\overset{2}{=} \mathfrak{i}_1 \times \mathfrak{q}_1 + \mathfrak{i}_2 \times \mathfrak{q}_2 + \mathfrak{i}_3 \times \mathfrak{q}_3 \\ &\overset{3}{=} (\varphi_{23} - \varphi_{32})\,\mathfrak{i}_1 + (\varphi_{31} - \varphi_{13})\,\mathfrak{i}_2 + (\varphi_{12} - \varphi_{21})\,\mathfrak{i}_3.\end{aligned} \qquad [12]$$

In den letzten Zeilen von [11] und [12] ist berücksichtigt, daß bekanntlich $\mathfrak{i}_\nu \cdot \mathfrak{i}_\nu = 1$, $\mathfrak{i}_\nu \times \mathfrak{i}_\nu = 0$, $\mathfrak{i}\nu \cdot \mathfrak{i}\mu = 0\ (\nu \neq \mu)$, $\mathfrak{i}_2 \times \mathfrak{i}_3 = \mathfrak{i}_1$, $\mathfrak{i}_3 \times \mathfrak{i}_1 = \mathfrak{i}_2$, $\mathfrak{i}_1 \times \mathfrak{i}_2 = \mathfrak{i}_3$.

Die hier eingeführten Bezeichnungen durch über das Tensorzeichen gesetzte operative Zeichen (Bogen $\overbrace{\ }$ oder Dach $\widehat{\ }$) sind nicht in der Literatur üblich, haben aber den für uns wichtigen Vorteil, keine zusätzlichen Buchstaben zu verbrauchen und außer auf einzelne Tensoren auch auf Produkte aus mehreren Tensoren anwendbar zu sein.

Eine weitere aus jedem Tensor berechenbare Größe ist

$$|\,\Phi\,| \overset{1}{=} [\mathfrak{p}_1 \mathfrak{p}_2 \mathfrak{p}_3] \overset{2}{=} [\mathfrak{q}_1 \mathfrak{q}_2 \mathfrak{q}_3] \overset{3}{=} \begin{vmatrix} \varphi_{11} & \varphi_{12} & \varphi_{13} \\ \varphi_{21} & \varphi_{22} & \varphi_{23} \\ \varphi_{31} & \varphi_{32} & \varphi_{33} \end{vmatrix}, \qquad [13]$$

also das Spatprodukt aus den Vektoren $\mathfrak{p}_\mu$ oder $\mathfrak{q}_\nu$ der Schreibweisen [1] oder [2], die Determinante aus den Maßzahlen in der Schreibweise [3].

Die vorstehenden Größen befolgen folgende Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned}&\hat{\tilde{\Phi}} = \hat{\Phi},\ 2\,|\,\Phi\,| = \widehat{\Phi^{-1}} = \hat{\Phi}^2 - \widehat{\Phi^2},\ |\,\tilde{\Phi}\,| = |\,\Phi\,|, \\ &|\,\Phi^{-1}\,| = |\,\Phi\,|^{-1},\ \widehat{\Phi \cdot \tilde{\Phi}} = \widehat{\tilde{\Phi} \cdot \Phi}, \\ &\widehat{\Phi \pm \Phi'} = \hat{\Phi} \pm \widehat{\Phi'},\ \widehat{\Phi \cdot \Phi'} = \widehat{\Phi' \cdot \Phi}, \\ &|\,\Phi \cdot \Phi'\,| = |\,\Phi' \cdot \Phi\,| = |\,\Phi\,| \cdot |\,\Phi'\,|.\end{aligned}\right\} \qquad [14]$$

$$\hat{I} = 3, \qquad |\,I\,| = 1. \qquad [15]$$

Ist Φ ein symmetrischer Tensor, so ist $\hat{\Phi} = 0$. Folglich ist stets $\widehat{\Phi \cdot \tilde{\Phi}} = 0$, weil $\Phi \cdot \tilde{\Phi}$ symmetrisch ist, auch wenn Φ nicht symmetrisch ist. Ist Φ ein antisymmetrischer Tensor, so ist $\hat{\Phi} = 0$. Ist $\tilde{\Phi} = \Phi^{-1}$, so ist $|\,\Phi\,|$ gleich $+1$ oder gleich -1. Nur im ersteren Falle nennt man Φ einen Versor Ω, wie schon unter A. 3. erwähnt; er hat die Eigenschaft

$$\hat{\Omega} = 2 \sin \omega \cdot \mathfrak{o},$$

worin $\mathfrak{o}$ der Einheitstensor in Richtung der unter A.3. erwähnten Drehachse und ω der ebendort erwähnte Drehwinkel ist.

A. 5. Es mögen die drei zueinander rechtwinkligen Einheitsvektoren $\mathfrak{j}_\nu$ $(\nu = 1, 2, 3)$ ein von den Basisvektoren $\mathfrak{i}_\nu$ verschiedenes System von Basisvektoren sein. Dann ist

$$\begin{aligned}&I \overset{8}{=} \mathfrak{j}_1 \mathfrak{j}_1 + \mathfrak{j}_2 \mathfrak{j}_2 + \mathfrak{j}_3 \mathfrak{j}_3, \\ &\Phi = \Phi \cdot I \\ &\overset{1}{=} (\mathfrak{p}_1 \mathfrak{i}_1 + \mathfrak{p}_2 \mathfrak{i}_2 + \mathfrak{p}_3 \mathfrak{i}_3) \cdot (\mathfrak{j}_1 \mathfrak{j}_1 + \mathfrak{j}_2 \mathfrak{j}_2 + \mathfrak{j}_3 \mathfrak{j}_3).\end{aligned} \qquad [16]$$

Durch Ausmultiplizieren gemäß der distributiven Vorschrift der Tensormultiplikation erhält man Φ in der Form

$$\Phi = \mathfrak{p}_1' \mathfrak{j}_1 + \mathfrak{p}_2' \mathfrak{j}_2 + \mathfrak{p}_3' \mathfrak{j}_3, \qquad [17]$$

worin jeder Vektor

$$\mathfrak{p}_\nu' = \Phi \cdot \mathfrak{j}_\nu = \mathfrak{p}_1 \mathfrak{i}_1 \cdot \mathfrak{j}_\nu + \mathfrak{p}_2 \mathfrak{i}_2 \cdot \mathfrak{j}_\nu + \mathfrak{p}_3 \mathfrak{i}_3 \cdot \mathfrak{j}_\nu.$$

Die so vorgenommene Umformung der Gleichung [1] durch die Operation [16] in die Gleichung [17] beinhaltet den Ersatz des Basissystems $\mathfrak{i}_\nu$ durch das Basissystem $\mathfrak{j}_\nu$ und ist ein Spezialfall dessen, was in der Mathematik eine Transformation genannt wird.

Die unter A.4. genannten Größen $\hat{\Phi}$, $\hat{\tilde{\Phi}}$ und $|\,\Phi\,|$ werden durch die Transformation [16] nicht geändert und werden deshalb „invariant" gegen diese Transformation genannt.

A.6. Die zeitliche Ableitung eines Tensors nach einer skalaren Variablen t, z. B. nach der Zeit oder nach einer Ortskoordinate, erhält man durch Differenzieren aller in der Dyade vorkommenden Vektoren außer der Basisvektoren oder durch Differenzieren aller Tensormaßzahlen:

$$\begin{aligned}\frac{d\Phi}{dt} &\overset{1}{=} \frac{d\mathfrak{p}_1}{dt}\mathfrak{i}_1 + \frac{d\mathfrak{p}_2}{dt}\mathfrak{i}_2 + \frac{d\mathfrak{p}_3}{dt}\mathfrak{i}_3 \overset{2}{=} \mathfrak{i}_1 \frac{d\mathfrak{q}_1}{dt} + \mathfrak{i}_2 \frac{d\mathfrak{q}_2}{dt} + \mathfrak{i}_3 \frac{d\mathfrak{q}_3}{dt} \\ &= \begin{Vmatrix} \frac{d\varphi_{11}}{dt} & \frac{d\varphi_{12}}{dt} & \frac{d\varphi_{13}}{dt} \\ \frac{d\varphi_{21}}{dt} & \frac{d\varphi_{22}}{dt} & \frac{d\varphi_{23}}{dt} \\ \frac{d\varphi_{31}}{dt} & \frac{d\varphi_{32}}{dt} & \frac{d\varphi_{33}}{dt} \end{Vmatrix}\end{aligned}$$

Hieraus läßt sich beweisen:

$$\widehat{\frac{d\Phi}{dt}} = \frac{d\hat{\Phi}}{dt} = \widehat{\frac{d\tilde{\Phi}}{dt}} = \frac{d\hat{\tilde{\Phi}}}{dt}, \quad \widehat{\frac{d\hat{\Phi}}{dt}} = -\frac{d\hat{\tilde{\Phi}}}{dt} = \frac{d\hat{\Phi}}{dt}, \qquad [18]$$

$$\frac{d\,\widetilde{\Phi}\cdot\Phi}{dt} = 2\,\widetilde{\frac{d\Phi}{dt}\cdot\Phi}, \qquad [19]$$

$$\frac{d\,|\Phi|}{dt} = |\Phi|\,\widetilde{\frac{d\Phi}{dt}\cdot\Phi^{-1}}. \qquad [20]$$

Zusammenfassung

Jede Formänderung eines Körperelementes kann entweder durch den Dehnungstensor oder durch den Längungstensor vollständig beschrieben werden. Aus den Tensoren aufeinander folgender Formänderungen soll der Tensor der resultierenden Formänderung durch eine einfache Rechenoperation berechenbar sein. Von den Dehnungstensoren wird diese Forderung in dem Falle erfüllt — der resultierende Dehnungstensor ist dann die Summe aus den komponierenden Dehnungstensoren —, daß alle Maßregeln der komponierenden Dehnungstensoren klein gegen 1 sind. Ist dies nicht der Fall, so komponieren die Dehnungstensoren nach einer umständlicheren Formel. Dagegen ist der resultierende Längungstensor stets das Produkt aus den komponierenden Längungstensoren, also einfach zu berechnen.

Mittels des Längungstensors lassen sich auch nach einer einfachen Formel die durch die Formänderung geänderten Flächenelemente berechnen, aus denen die daran angreifenden Kräfte durch Multiplikation mit dem Spannungstensor berechnet werden können.

Zwischen dem Längungstensor und dem Spannungstensor besteht eine stoffeigene Tensorgleichung, die das mechanische Verhalten des Stoffes beherrscht. Als Beispiele werden die Gleichung des idealen Elastomeren und eine Verallgemeinerung des Hookeschen Gesetzes mitgeteilt.

Literatur

1) Hencky, H., Research **2**, 437/443 (1949).
2) Richter, H., Z. angew. Math. u. Mech. **29**, 3, 65/75 (1949).
3) Green, A. E. und W. Zerna, Phil. Mag. (7) **41**, 315, 313/336 (1950).
4) Segawa, W., Simple Applicaton of the Theory of Rubber-Like Elasticity. Proc. First Japan Nat. Congr. f. Appl. Mech. 1951.
5) Lode, W., Trans. Inst. Rubber Ind. **25**, 412/424 (1950).
6) Lode, W., Z. angew. Math. u. Mech. **30**, 8/9, 237 (1950).

Aus den Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen

Die Viskosität verdünnter Lösungen von Fadenmolekeln*)

Von H. Giesekus

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 8. Mai 1954)

Auch heute noch stellen Viskositätsmessungen an verdünnten Lösungen von linearen Makromolekeln die wohl am häufigsten angewandte Methode dar, um Kenngrößen für das mittlere Molekulargewicht zu gewinnen**). Dies gilt in ganz besonderer Weise für die Betriebslabors der Produktions- und Verarbeitungsbetriebe. Hier hat man sich zwar weithin lange mit der Bestimmung konventioneller Größen***), die man durch die Messung bei einer einzigen, in weiten Grenzen willkürlich zu wählenden Konzentration erhalten konnte, begnügt, doch geht man auch da in der letzten Zeit mehr und mehr dazu über, weitergehende und exaktere physikalische Kenntnisse über die Struktur der Hochpolymeren aus Viskositätsbestimmungen zu erschließen. Dann muß man aber die Konzentrationsabhängigkeit in einem größeren Bereich, vor allem bis herab zu sehr niedrigen Konzentrationen untersuchen und außerdem verschiedenartige Lösungsmittel heranziehen.

Allein schon zum Zweck der Bestimmung der Grenzviskositätszahl $[\eta]$ (intrinsic viscosity), die in den meisten Fällen bekanntlich durch die Potenzbeziehung von H. Mark und R. Houwink mit dem mittleren Molekulargewicht verknüpft ist, muß man die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität untersuchen, da es sich ja dort um eine Extrapolation auf die Konzentration null handelt. Zumindest muß man sich vergewissern, ob der quadratische Ansatz von M. L. Huggins oder eine andere einfach gebaute Formel gilt und gegebenenfalls die darin auftretenden weiteren Konstanten (z. B. die Hugginssche Konstante k') bestimmen.

In manchen Fällen hat man es hierbei in guter Näherung mit wirklichen Konstanten zu tun, die das betreffende Polymere unabhängig vom jeweiligen Molekulargewicht kennzeichnen, sehr oft aber sind diese Grö-

*) Vortrag, gehalten auf der Arbeitssitzung des Fachausschusses für Rheologie im VDI am 5. 3. 1954 in Marburg/Lahn.

**) Aus dem umfangreichen Schrifttum seien hier nur die Kapitel „Viskosität", sowie „Viskosität und Form" von A. Peterlin in H. A. Stuart, Die Physik der Hochpolymeren (1), sowie der umfassende Bericht von H. Moll (2) über neuere Arbeiten auf dem Gebiet der Viskosität von hochmolekularen Lösungen genannt.

***) Zumeist des sog. K-Wertes, den man aus der empirischen Formel von H. Mark und H. Fikentscher gewinnt.

ßen sehr empfindlich gegen kleine Änderungen der Polymerstruktur, vor allem, wenn solche das sterische Verhalten der Ketten beeinflussen, und stellen damit selbst weitere Kenngrößen für diese Substanzen dar.

So findet z. B. H. Sauer (3), daß das Vergilben von Perlon *L* infolge Oxydation mit stark vergrößerten Werten von k' verbunden ist, und wir selbst beobachten den umgekehrten Effekt als Folge einer geringen Alkaliaufnahme aus den zur Polymerisation verwendeten Glasgefäßen (4), (siehe Abb. 1).

In vielen Fällen läßt sich nun aber die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität überhaupt nicht durch eine so einfache Formel beschreiben, sondern es treten bei abnehmender Konzentration charakteristische Abweichungen auf. Derartige Anomalien erschweren zwar einerseits die Auswertung, andererseits aber gestatten sie uns u.U. tiefgehende Schlüsse über den inneren Bau der Fadenmolekeln zu ziehen. Am bekanntesten ist hier wohl der sog. Polyelektrolyt-Effekt*). In diesem Falle strebt die Viskositätszahl η_{sp}/c für $c \to 0$ nicht linear gegen die Grenzviskositätszahl $[\eta]$, sondern sie durchschreitet ein Minimum und steigt dann stark an. Man kann diesen Effekt leicht durch Ionisierung der Fadenmolekeln (Polyionen) deuten, und er ist bei den ausgesprochenen Polyelektrolyten (z. B. den Polyacrylsäuren) schon seit langem bekannt. Dagegen fanden J. R. Schaefgen und Chr. F. Trivisonno (5), sowie unabhängig von diesen der Verfasser (4), daß auch bei Polyamiden in reiner Ameisensäure ein solcher Effekt sehr deutlich auftritt.

Die genannten Autoren untersuchten weiterhin auch verzweigte Polymerisate und fanden dafür merklich niedrigere Werte sowohl für die Grenzviskositätszahl $[\eta]$ als auch für den Exponenten der Mark-Houwinkschen Beziehung. Bei Polyurethanen in reiner Ameisensäure stellte der Verfasser (4) ebenfalls den Polyelektrolyteffekt fest, wenn auch wesentlich schwächer ausgeprägt als bei den Polyamiden (s. Abb. 2). Dies ist auf Grund theoretischer Überlegungen auch zu erwarten.

Man findet häufig einen zweiten, dem Polyelektrolyteffekt in gewisser Hinsicht entgegengesetzten Effekt, dessen Ursachen jedoch noch nicht endgültig geklärt sind. In vielen Fällen scheint er mit der Bildung von Aggregationen zusammenzuhängen.

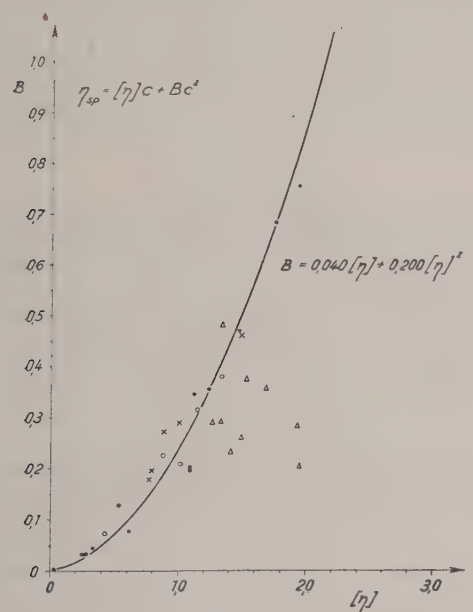


Abb. 1. Polyamide in konzentrierter Schwefelsäure; der Koeffizient des quadratischen Gliedes als Funktion der Grenzviskositätszahl
● Laborpräparate (mit ε-Amino-Capronsäure polymerisiert).
◯ Mischungen aus je zwei Laborpräparaten.
× Technische Präparate (mit Essigsäure polymerisiert)
△ Laborpräparate mit erhöhtem Alkaligehalt

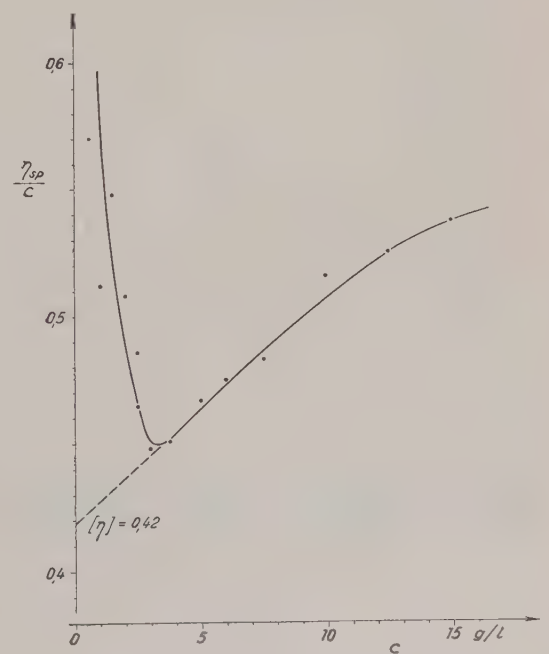


Abb. 2. Die Konzentrationsabhängigkeit der Viskositätszahl von Polyurethan in reiner Ameisensäure.

*) Siehe dazu auch das Kapitel von U. P. Strauss und R. M. Fuoss über Polyelektrolyte in (1).

Man findet dabei, daß die Viskositätszahl η_{sp}/c, nachdem sie in einem größeren oder kleineren Bereich nahezu linear verlaufen ist, steil nach unten abknickt. W. R. Moore und J. Russel (6) fanden diesen Effekt bei Cellulose-Acetat in den schlechten Lösungsmitteln Pyridin, α- und γ-Picolin. Der Verfasser beobachtete ihn — und zwar z. T. wesentlich stärker ausgeprägt als im obigen Fall — sowohl bei Polyurethanen in m-Kresol (s. Abb. 3) als auch bei Polyamiden in konzentrierter Schwefelsäure und in m-Kresol (4). Bemerkenswert ist, daß der Effekt bei allen nach dem technischen Verfahren polymerisierten Polyurethanen zu beobachten ist, jedoch nicht bei einem auf andere Weise hergestellten Produkt. Man hat einige Gründe zu der Annahme, daß die technischen Produkte mehr oder weniger verzweigt sind, wohingegen das letztgenannte Präparat auf Grund seines Herstellungsverfahrens unverzweigte Ketten haben muß. Demnach ist zu vermuten, daß der beschriebene Effekt in diesem Falle durch Verzweigungen verursacht wird.

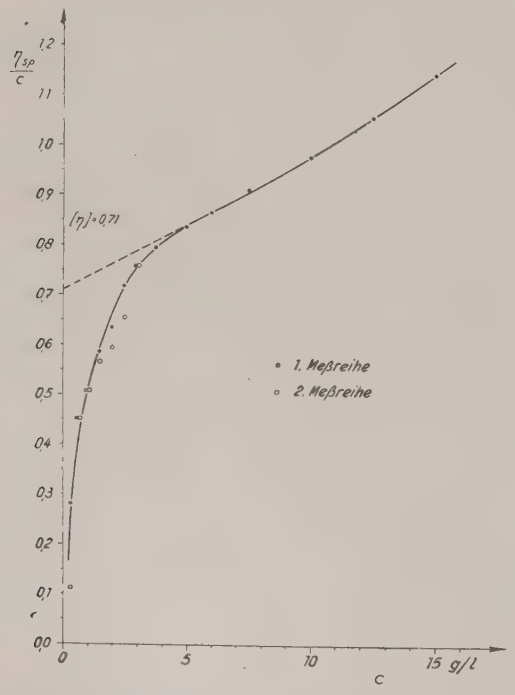


Abb. 3. Die Konzentrationsabhängigkeit der Viskositätszahl von Polyurethan in m-Kresol. (In Abb. 2 und 3 handelt es sich jeweils um das gleiche Polymerisat)

Diese Hypothese erhält eine starke Stütze durch in neuester Zeit veröffentlichte Versuche von H. Batzer an Polyestern und an Polyvinylchlorid (7). Dabei findet er, daß linearen Polymerisaten eine einfache Form der Konzentrationsabhängigkeit zugeordnet ist, daß hingegen verzweigte Produkte Konzentrationskurven besitzen, die den oben beschriebenen ziemlich ähnlich sehen. Allerdings beobachtet er bei den von ihm untersuchten Polymerisaten zwischen dem linearen Teil und dem abknickenden Anfangsstück noch ein Maximum. Ähnliche Kurven findet der Verfasser auch bei Polyamiden (4). Über diese Versuche soll demnächst ausführlicher berichtet werden.

Die beschriebenen Beobachtungen aus neuerer Zeit — denen man noch eine Anzahl weiterer hinzufügen könnte — zeigen, daß die klassische Methode der Lösungsviskosimetrie von Fadenmolekeln längst nicht erschöpft, sondern noch allerlei neue Erkenntnisse zu liefern imstande ist. Die entscheidende Vorbedingung dafür ist allerdings eine derartige Verfeinerung der experimentellen Methoden, daß auch bei äußerst verdünnten Lösungen die Viskositätszahl noch hinreichend genau bestimmt werden kann.

Zusammenfassung

Es wird über Untersuchungen der Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität verdünnter Lösungen von Fadenmolekeln berichtet und dabei besonders auf die Variation der Hugginsschen Konstanten k', auf den Polyelektrolyteffekt und auf einen dazu entgegengesetzten Effekt eingegangen. Einige Messungen an Polyamiden und Polyurethanen werden als Beispiele mitgeteilt.

Literatur

1) Stuart, H. A., Die Physik der Hochpolymeren, Bd. II, (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1953).
2) Moll, H., Kolloid-Z. **132**, 35 (1953).
3) Sauer, H., Faserforschg. Textiltechn., **4**, 14 (1953)
4) Giesekus, H., Forschungsbericht der Farbenfabriken Bayer AG. (1953); unveröffentlicht.
5) Schaefgen, J. R. and Chr. F. Trivisonno, Amer. Chem. Soc. **73**, 4580 (1951) und **74**, 2715 (1952).
6) Moore, W. R. and J. Russel, Letter in J. Polym. Sci. **9**, 472 (1952).
7) Batzer, H., Makromol. Chem. **12**, 145 (1954).

Aus dem Institut für Mechanik der Technischen Hochschule Aachen

Theoretische und experimentelle Untersuchungen zur Platzwechseltheorie des viskosen Fließens*)

*Von Helmut Weymann (Aachen)***)*

Mit 20 Abbildungen

(Eingangen am 19. Juli 1954)

. Einleitung

Bei der Untersuchung des stationären Fließverhaltens hochzäher Stoffe im Rohr, die der Verfasser mit einem von F. Schultz-Grunow angegebenen neuartigen Rohrviskosimeter durchführte, ergab sich, daß die Fließkurve der untersuchten Stoffe durch die von L. Prandtl abgeleitete sinh-Formel für normalzähe Stoffe dargestellt werden konnte (1). Da die Abhängigkeit der in der sinh-Formel auftretenden Konstanten A und C von der Temperatur durch die Prandtlsche Theorie nicht zu erklären war, die Ableitung der gleichen Formel durch Eyring wesentliche Unzulänglichkeiten aufweist, wurde eine neue Ableitung dieser Formel gegeben. Sie baut auf den Vorstellungen Prandtls und Eyrings auf, führt aber, im Gegensatz zu Eyring, auf rein mechanisch-statistischem Wege zum Ziel, wobei der Zusammenhang der Konstanten A und C mit den molekularen Daten im Gegensatz zur Prandtlschen Theorie in einfacher Weise zu übersehen ist.

Um die Folgerungen aus dieser Ableitung überprüfen zu können, wurden sodann umfangreiche Untersuchungen des Fließverhaltens von Polystyrol- und Acronallösungen in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur vorgenommen, die die Richtigkeit dieser Ableitung bestätigen. Als wichtige Ergebnisse dieser Untersuchungen konnte die Größe des Polystyrolmoleküls bestimmt und die Zahl der Fehlstellen in der Lösung berechnet werden.

II. Zur Theorie

1. *Diskussion der Theorien von Prandtl und Eyring*

Eine allgemeine physikalische Theorie des Fließverhaltens der Materie existiert bis heute noch nicht, weil die untersuchten Stoffe einen sehr verschiedenartigen molekularen Aufbau besitzen, der zudem oft nur sehr unvollständig bekannt ist. Man ist daher gezwungen, bei einer theoretischen Behandlung von Modellvorstellungen auszugehen, wobei mathematische Schwierigkeiten häufig zu weiteren Vereinfachungen zwingen. Die Vorstellung, die bei festen und den meisten flüssigen Körpern sowie im Übergangsgebiet flüssig-fest der Wirklichkeit am nächsten kommt, ist die, daß das Fließen durch Platzwechsel der Moleküle zu Stande kommt. Wirken keine äußeren Kräfte, so verlaufen die durch die Wärmebewegung verursachten Platzwechsel in jeder Richtung mit gleicher Häufigkeit. Wird der Stoff aber einer Schubbeanspruchung ausgesetzt, so vollziehen sich die Platzwechsel bevorzugt in der Richtung der Schubspannung und ergeben eine makroskopische Scherbewegung.

Diese Vorstellung vom Mechanismus des viskosen Fließens liegt den Theorien von Prandtl und Eyring zu Grunde. Beide gehen von einem eindimensionalen Modell aus, in dem zwei Molekülreihen sich relativ zueinander bewegen. Dabei wird angenommen, daß die Konfiguration der einen Reihe unveränderlich ist, während sich die Moleküle der zweiten Reihe im Kraftfeld der ersten bewegen.

Prandtl (2) nahm in weitgehender Annäherung an die Wirklichkeit an, daß die Moleküle der zweiten Reihe elastisch an Ruhelagen gebunden sind. Er konnte mit diesem Modell elastisches und plastisches Verhalten samt Hysterisiserscheinungen erklären, mußte aber bei der quantitativen Behandlung des viskosen Fließens so weitgehende Vereinfachungen treffen, daß der Wert seines exakten Modells dadurch wieder in Frage gestellt wird. Als Interpolationsformel für den Zusammenhang zwischen der Kraft P, die insgesamt an der einen Molekülreihe angreift und der Geschwindigkeit c, mit der sich die beiden Molekülreihen relativ zueinander bewegen, ergibt sich die Beziehung

$$c = C_1 \operatorname{Sin} C_2 P \qquad [1]$$

Ein dem Prandtlschen ähnliches, eindimensionales Modell verwendet Eyring

*) Vortrag, gehalten auf der Arbeitssitzung des Fachausschusses für Rheologie im VDI am 5. 3. 1954 in Marburg/Lahn.

**) Teil der Dissertation des Verfassers, Rheinisch-Westfälische Techn. Hochschule Aachen 1954.

bei seiner Anwendung der Reaction Rate Theory (3) auf das Problem des viskosen Fließens. Die kinetischen Einheiten, auch Fließeinheiten genannt, aus denen er sich die Flüssigkeit aufgebaut denkt, können Atome, Moleküle oder auch Teile oder Komplexe von Molekülen sein. Im Gegensatz zu Prandtl rechnet Eyring nicht mit einem Kraftfeld, sondern mit dem daraus sich ergebenden Potentialfeld. Die Gleichgewichtslagen der Fließeinheiten werden durch die Minima des Potentialfeldes bestimmt. Eine um eine Gleichgewichtslage oszillierende Fließeinheit kann dann in eine benachbarte Potentialmulde hinüberspringen, wenn sie die zum Überwinden des Potentialberges notwendige Energie (Aktivierungsenergie) besitzt.

Die Relativgeschwindigkeit zweier übereinandergleitender Molekülreihen erhält man, wenn man den Abstand zweier Gleichgewichtslagen eines Moleküls mit der Differenz der Zahl der Platzwechsel, die eine Fließeinheit im Mittel pro Sekunde in Kraftrichtung und in der entgegengesetzten Richtung ausführt, multipliziert. Dividiert man die Relativgeschwindigkeit übereinandergleitender Schichten durch ihren Abstand, so ergibt sich die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$.

Als Zusammenhang der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ mit der Schubspannung τ, die von außen an dem Stoff angreift, ergibt die Eyringsche Theorie

$$\dot{\gamma} = C \operatorname{Sin} \frac{\tau}{A} \qquad [1a]$$

wo C und A Materialkonstanten sind, die jedenfalls nicht von der Schubspannung τ und der Verformungsgeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ abhängen. Die von Eyring abgeleitete Formel [1a] entspricht also der Prandtlschen [1] vollkommen. Aber während die Konstanten A und C der Eyringschen Formel eine prinzipiell aus dem molekularen Aufbau ableitbare Bedeutung besitzen, ist eine Deutung der in der Prandtlschen Formel auftretenden Konstanten nicht möglich, sie müssen empirisch bestimmt werden. Die Naturtreue, mit der Prandtl sein Modell konstruiert hat, und die bei der Erklärung elastischer Erscheinungen und der Hysterese sehr erfolgreich war, mußte bei der sehr schwierigen mathematischen Behandlung des viskosen Fließens z. T. wieder geopfert werden, so daß für eine theoretische Behandlung des viskosen Fließens das Eyringsche Modell geeigneter erscheint.

Die Anwendung der allgemeinen Theorie der Reaktionsgeschwindigkeiten Eyring auf das viskose Fließen ist jedoch nicht al allgemein gültig anzusehen.

Es wurde oben die Eyringsche An nahme erwähnt, daß die Fließeinheiten un ihre Gleichgewichtslagen oszillieren und nur dann in eine benachbarte Potential mulde springen können, wenn sie die fü den Sprung in diese Richtung erforder liche Aktivierungsenergie besitzen. Für di Zahl der Platzwechsel, die eine Fließeinhei im Mittel pro Sekunde durchführt, erhäl Eyring nach seiner Reaction Rate Theor

$$K = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta F^*}{RT}} \frac{h}{\delta (2\pi m kT)^{1/2}} \qquad [2]$$

Hierin ist k = Boltzmannkonst., h = Plancksche Konstante, R = Gaskonst. T = absolute Temperatur und m = Mass einer Fließeinheit. ΔF^* ist die freie Ener gie der Aktivierung pro Mol und δ di Breite des sog. aktivierten Komplexes, übe dessen Größe nur ausgesagt werden kann daß sie kleiner als der Abstand zwei Gleichgewichtslagen einer Fließeinheit ist Eyring legt seinen weiteren Überlegunge nun zu Grunde, daß $\delta \approx 10^{-8}$ cm, $m \approx 10^{-23}$ g und $T \approx 300°$ K ist, was für Flüssig keiten mit kleinen Molekülen bei Zimmer temperatur näherungsweise zutrifft. Dan wird in [2]

$$\frac{h}{\delta (2\pi m kT)^{1/2}} \approx 1 \qquad [2a]$$

und Gleichung [2] geht über in

$$K = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta F^*}{RT}} \qquad [2b]$$

mit der Eyring dann weiterrechnet und die sinh-Formel für das viskose Fließen er hält. Die Gleichung [2a] wird bei Flüssig keiten mit größeren Molekülen siche nicht mehr erfüllt sein, bei den in der vor liegenden Arbeit untersuchten Flüssig keiten mit Makromolekülen wird sie ihren Sinn auch als grobe Abschätzung de Größenordnung verlieren. Da die Eyring sche Theorie keine Möglichkeit bietet, di Breite des aktivierten Komplexes δ zu be rechnen, ist sie auf Flüssigkeiten mi Makromolekülen nicht anwendbar. Ein weiterer Nachteil der Eyringschen Theori ist, daß in [2b] die freie Energie der Akti vierung pro Mol ΔF^* auftritt und nich die Aktivierungsenergie ε_0 des Einzelpro zesses, die für den molekularen Aufba viel wesentlicher ist. Eine einfache Um rechnung von ΔF^* in ε_0 ist nicht möglich

Im folgenden soll eine Ableitung der nh-Formel gegeben werden, die diese achteile vermeidet und außerdem eine ussage über die Zahl der Fehlstellen in er Flüssigkeit ergibt.

Neue Ableitung der Fließformel

Grundlagen

Die folgende Ableitung geht von dem yringschen Modell des Flüssigkeitsaufaues aus, das in Abb. 1 dargestellt ist. Es t λ der Abstand zweier Gleichgewichtsgen einer Fließeinheit in der Bewegungsichtung (x-Richtung), λ_3 der Abstand weier benachbarter Fließeinheiten in derelben Richtung und λ_2 der mittlere Abstand zweier Fließeinheiten der gleichen ließebene senkrecht zur Bewegungsichtung. Der Abstand übereinandergleiender Schichten ist λ_1. Das Potential er zwischenmolekularen Kräfte, in dem

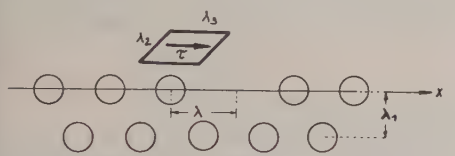


Abb. 1. Modell des Flüssigkeitsaufbaus

ich die Fließeinheiten der oberen Schicht (in Abb. 1) bewegen, ist in -Richtung periodisch, außerdem wird angenommen, daß die Potentialberge die Höhe ε_0 haben und symmetrisch sind, so daß der Abstand von der Gleichgewichtsage im Minimum der potentiellen Energie Potentialmulde) bis zum Maximum des Potentialberges gleich dem halben Abstand benachbarter Gleichgewichtslagen, also $\lambda/2$ ist. (Abb. 2) Ist τ die Schubspannung, so ist die Kraft, die an einer einzelnen Fließeinheit angreift, $\tau\lambda_2\lambda_3$, da $\lambda_2\lambda_3$ die für die Schubspannung wirksame Fläche pro Molekül ist. Bewegt sich eine Fließeinheit von einer Gleichgewichtslage in Bewegungsrichtung um eine Strecke x, so hat die an ihr angreifende Kraft $\tau\lambda_2\lambda_3$ auf dem dabei zurückgelegten Weg x die Arbeit $\tau\lambda_2\lambda_3 x$

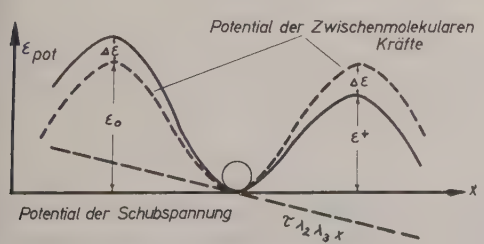


Abb. 2. Potentialverlauf

geleistet. Die an der Fließeinheit angreifende Kraft erzeugt daher wie oben erwähnt ein Potential, das sich dem Potential der zwischenmolekularen Kräfte überlagert. Ist ε_0 die Höhe des Potentialberges der zwischenmolekularen Kräfte, so ist die Höhe des Potentialberges des resultierenden Potentialfeldes in Schubspannungsrichtung

$$\varepsilon^*_+ = \varepsilon_0 - \frac{1}{2}\tau\,\lambda_2\,\lambda_3\,\lambda = \varepsilon_0 - \Delta\varepsilon \qquad [3a]$$

und in der entgegengesetzten Richtung

$$\varepsilon^*_- = \varepsilon_0 - \Delta\varepsilon. \qquad [3b]$$

Die Relativgeschwindigkeit einer Schicht von Fließeinheiten gegenüber einer benachbarten sei Δu. Diese Geschwindigkeit, die nur dann exakt definiert ist, wenn man eine große Zahl von Fließeinheiten betrachtet, ist gleich der mittleren makroskopischen Geschwindigkeit einer Fließeinheit. Dabei soll unter der mittleren makroskopischen Geschwindigkeit einer Fließeinheit die mittlere Geschwindigkeit verstanden sein, die sich bei Platzwechseln makroskopisch auswirkt. Die Geschwindigkeit der Fließeinheit, wenn diese lediglich um eine Gleichgewichtslage oszilliert, bleibt ohne Einfluß auf die makroskopische Bewegung und daher auch in der folgenden Rechnung unberücksichtigt.

Die Berechnung der mittleren makroskopischen Geschwindigkeit soll im folgenden durchgeführt werden:

Eine Fließeinheit, die um ihre Gleichgewichtslage oszilliert, kann nur dann in eine benachbarte Gleichgewichtslage überwechseln, wenn sie die dafür erforderliche Aktivierungsenergie besitzt. Eine solche Energie steht ihr aus der Wärmebewegung mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit K_ε^* zur Verfügung. Die Geschwindigkeit der Fließeinheiten, die mindestens die Aktivierungsenergie ε^* besitzen, sei bei der Überquerung eines Potentialberges im zeitlichen Mittel gleich $\bar{\dot{x}}_{eff}$. Da die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der Geschwindigkeit $\dot{x}_{eff}$ gleich K_ε^* ist, könnte als die mittlere makroskopische Geschwindigkeit einer Fließeinheit $\bar{\dot{x}}_{eff} \cdot K_\varepsilon^*$ gesetzt werden. Da nach dem Eyringschen Modell aber eine Potentialmulde immer nur eine Fließeinheit aufnehmen kann, muß bei der Berechnung von Δu berücksichtigt werden, daß eine Fließeinheit, die die Aktivierungsenergie ε^* besitzt, bei dem Versuch eines Platzwechsels die Potentialmulde in

Sprungrichtung besetzt vorfindet. Es sei $\varkappa$ die Übergangswahrscheinlichkeit, die dafür besteht, daß eine Fließeinheit beim Sprung die benachbarte Potentialmulde unbesetzt vorfindet. Die mittlere makroskopische Geschwindigkeit einer Fließeinheit setzt sich dann aus drei Faktoren $\bar{x}_{eff}$, K_ε^* und $\varkappa$ zusammen. Da man berücksichtigen muß, daß Platzwechsel sowohl in positiver als auch in negativer x-Richtung stattfinden können, ergibt sich für die mittlere makroskopische Geschwindigkeit Δu in positiver x-Richtung

$$\Delta u = |\varkappa \cdot \bar{x}_{eff} \cdot K_\varepsilon^*|_+ - |\varkappa \cdot \bar{x}_{eff} \cdot K_\varepsilon^*|_- \quad [4]$$

wo $|\ |_+$ und $|\ |_-$ die Absolutwerte der mittleren makroskopischen Geschwindigkeit in positiver und negativer x-Richtung sind. Die Berechnung der Wahrscheinlichkeit K_ε^* und der Geschwindigkeit $\bar{x}_{eff}$ soll im folgenden durchgeführt werden.

B. Berechnung der Wahrscheinlichkeit K_ε^*

Es sei ein System von N Teilchen gegeben. Die für ein Teilchen möglichen Energiezustände seien gequantelt. Dann ist die Zahl der Teilchen n_m, die die Energie ε_m besitzen

$$n_m = N \frac{g_m e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}}}{\sum_0^\infty g_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}}, \quad [5a]$$

wobei g_j das Gewicht des j-ten Energiezustandes ist. Die Zahl n^*_m der Teilchen, die eine Energie besitzen, die gleich oder größer ist als ε_m, ist dann

$$n^*_m = N \frac{\sum_{i=m}^\infty g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum_0^\infty g_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}}. \quad [5b]$$

Die Wahrscheinlichkeit K_ε^*, daß ein Teilchen im zeitlichen Mittel eine Energie besitzt, die gleich oder größer ist als ε_m, wird damit

$$K_\varepsilon^* = \frac{n^*_m}{N} = \frac{\sum_m^\infty g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum_0^\infty g_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}}. \quad [5c]$$

Um zu einem Ansatz für die ε_i in [5c] zu kommen, müssen nun noch Aussagen über die Form des Potentials gemacht werden. Nimmt man an, daß die Potentialberge sehr steil ansteigen, so daß der Raum zwischen den Bergen nahezu kräftefrei ist, so kann man die Bewegung einer Fließeinheit in einer Potentialmulde im Sinne der Quantenmechanik näherungsweise als translatorische Bewegung einer Partikel in einem Kasten von einer gewissen Länge betrachten. Nimmt man auf der anderen Seite an, daß das Potential etwa sinusförmig und die Kraft, die eine Fließeinheit in die Gleichgewichtslage zurücktreibt, näherungsweise proportional dem Abstand aus der Ruhelage ist, so erhält man eine harmonische Oszillation der Fließeinheit. Die letztere Annahme spiegelt die Verhältnisse in der Wirklichkeit wohl am besten wieder. Trotzdem soll die Rechnung für beide Annahmen durchgeführt werden.

a) K_ε^* für translatorische Bewegung

Die Energie eines Teilchens von der Masse m in x-Richtung in einem Kasten der in dieser Richtung die Länge a hat, ist

$$\varepsilon_x = \frac{n_x^2 \, h^2}{8 \, a^2 m} \quad [6a]$$

(h = Plancksche Konstante, n = Quantenzahl)

Wenn jeder Quantenzustand einfach besetzt ist, sind die Gewichte der einzelnen Quantenzustände gleich und gleich 1 ($g_i = 1$), wenn über die Quantenzahl n summiert wird. Wir setzen

$$\frac{\varepsilon_i}{kT} = n^2 \frac{h^2}{kT \; 8 \, a^2 m} = n^2 q^2 \quad [6b]$$

und erhalten für K_ε^* in [5c]

$$K_\varepsilon^* = \frac{\sum_{n=n^*}^\infty e^{-n^2 q^2}}{\sum_0^\infty e^{-n^2 q^2}}. \quad [7a]$$

n^* ist die zu ε^* gehörige Quantenzahl.

Da bei großen n sich ε mit n fast stetig ändert, kann man die Summen durch Integrale ersetzen:

$$K_\varepsilon^* = \frac{\int_{n^*}^\infty exp\,(-n^2 q^2)\, dn}{\int_0^\infty exp\,(-n^2 q^2)\, dn}. \quad [7b]$$

Die auftretenden Integrale sind Fehlerintegrale. Das Integral im Zähler und damit auch K_ε^* kann daher in geschlossener Form nicht berechnet werden.

b) K_ε^* für oszillatorische Bewegung

Bei oszillatorischer Bewegung mit der Frequenz ν ist in [5c] für $\varepsilon_i = nh\nu$ zu setzen. Damit wird

$$K_{\varepsilon^*} = \frac{\sum_{n^*}^{\infty} e^{-\frac{nh\nu}{kT}}}{\sum_{0}^{\infty} e^{-\frac{nh\nu}{kT}}}. \qquad [8a]$$

Zähler und Nenner in diesem Ausdruck nd Summen über geometrische Reihen.

s ergibt sich daher

$$K_{\varepsilon^*} = e^{-\frac{n^* h\nu}{kT}} = e^{-\frac{\varepsilon^*}{kT}}. \qquad [8b]$$

Berechnung der effektiven Geschwindigkeit einer Fließeinheit

Die Geschwindigkeit einer Fließeinheit, e die zum Überwinden eines Potential- rges nötige Energie besitzt, läßt sich auf lgende Weise bestimmen:

Die kinetische Energie einer Fließeinheit n Minimum der potentiellen Energie sei

$$\varepsilon_{kin} = m\frac{v^2}{2}. \qquad [9]$$

Der Geschwindigkeit v (ε) komme ein ewicht g (v) zu. Die mittlere Geschwindig- eit aller Fließeinheiten, die eine Energie $\geq \varepsilon^* = m\frac{v^{*2}}{2}$ im Minimum der poten- ellen Energie besitzen, ist dann

$$\bar{v} = \frac{\int_{v^*}^{\infty} g(v)\, v\, dv}{\int_{v^*}^{\infty} g(v) dv}. \qquad [10]$$

Nach [5a] und mit [9] ist aber die Zahl er Teilchen n_m, die eine bestimmte Ener- ie $\varepsilon = \frac{m v^2}{2}$ und damit die Geschwindig- eit v besitzen

$$n_m = \frac{N e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}}}{\sum_{0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}} = N\frac{e^{-\frac{mv^2_m}{2RT}}}{\sum_{0}^{\infty} e^{-\frac{mv^2_m}{2RT}}}. \qquad [11]$$

Man kann daher in [10] $(v) \sim \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)$ setzen und erhält

$$\bar{v} = \frac{\int_{v^*}^{\infty} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v\, dv}{\int_{v^*}^{\infty} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv}. \qquad [12]$$

Das im Nenner auftretende Integral ist n Fehlerintegral und kann in geschlosse- er Form nicht gelöst werden. Nach Joos- Kaluza (4) kann man aber ein Integral der Form

$$\int_{u^*}^{\infty} e^{-u^2} du$$

durch Reihenentwicklung lösen. Die sich ergebende Reihe ist semikonvergent und lautet

$$\int_{u^*}^{\infty} e^{-u^2} du = \frac{e^{-u^{*2}}}{2u^*}\left[1 - \frac{2!}{(2u^*)^2} + \frac{1}{2!}\frac{4!}{(2u^*)^4} \mp \ldots\right] + R_m \qquad [13]$$

Das Restglied ist

$$|R_m| < \frac{e^{-u^{*2}}}{(2u^*)^{2m+1}}\frac{(2m)!}{m!}. \qquad [14]$$

Wenn man nach dem Glied mit $m = 1$ abbricht, so ergibt sich als relativer Fehler

$$\left|\frac{R_m}{\Sigma \ldots}\right| < \frac{3}{4u^{*4}\left[1 - \frac{1}{2u^{*2}}\right]}. \qquad [15]$$

Für die mittlere Geschwindigkeit ergibt sich aus [12]

$$\bar{v} \approx \frac{v^*}{\left(1 - \frac{kT}{mv^{*2}}\right)}. \qquad [16]$$

Da die Aktivierungsenergien im allgemeinen einige 10^{-13} erg betragen, ist der relative Fehler bei $T = 300°\ K$ und $\varepsilon_0 = 3 \cdot 10^{-13}$ erg

$$\left|\frac{R_m}{\Sigma \ldots}\right| < 1{,}5\%. \qquad [17]$$

Die in [16] berechnete Geschwindigkeit $\bar{v}$ stellt die maximale Geschwindigkeit einer Fließeinheit in x-Richtung im Minimum der potentiellen Energie dar. Die mittlere Geschwindigkeit einer Fließeinheit beim Überwinden eines Potentialberges, die hier „effektive mittlere Geschwindigkeit $\bar{x}_{eff}$" genannt werden soll, ist

$$\bar{x}_{eff} = \frac{\lambda/2}{t^*}, \qquad [18]$$

worin t^* die Zeit ist, die eine Fließeinheit benötigt, um den Weg $\lambda/2$ von der Gleichgewichtslage bis zum Maximum des Potentialberges zurückzulegen. Die Zeit t^* ergibt sich aus

$$t^* = \int_0^{t^*} dt = \int_0^{\lambda/2} \frac{dx}{\dot{x}(x)}. \qquad [19]$$

Die wahre Geschwindigkeit $\dot{x}$ (x) einer Fließeinheit ergibt sich als Funktion des Ortes x für $0 \leq x \leq \frac{\lambda}{2}$ mit [16] aus dem Energiesatz

$$\frac{m\dot{x}^2}{2} = \varepsilon_{kin}(x) = \varepsilon_{kin}(x=0) - \varepsilon_{pot}(x), \qquad [20]$$

wobei

$$\varepsilon_{kin}\,(x=o)=\frac{m\,\bar{v}^2}{2}=\frac{m\,v^{*2}}{2\left(1-\dfrac{kT}{mv^{*2}}\right)^2}=\frac{\varepsilon^*}{\left(1-\dfrac{kT}{2\,\varepsilon^*}\right)^2}$$

ist, zu

$$\dot{x}\;(x)=\sqrt{\frac{2\,\varepsilon^*}{m}}\sqrt{\frac{1}{\left(1-\dfrac{kT}{2\,\varepsilon^*}\right)^2}-\frac{\varepsilon_{pot}\,(x)}{\varepsilon^*}}. \quad [21]$$

Hierin muß das Potential $\varepsilon_{pot}\,(x)$ als Funktion von x noch vorgegeben werden. Der nächstliegende Ansatz

$$\varepsilon_{pot}\,(x)=\varepsilon^*\left(1-\cos 2\pi\frac{x}{\lambda}\right)$$

führt auf das nicht geschlossen lösbare Integral

$$\int\frac{dx}{\sqrt{1-\cos 2\pi\dfrac{x}{\lambda}}}. \quad [22]$$

Die Integration wird aber möglich, wenn man das Potential durch einen Sägezahnverlauf annähert (Abb. 3).

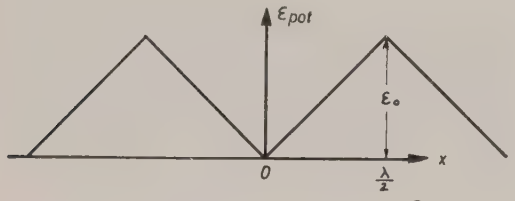


Abb. 3. Potentialverlauf für $\varepsilon_{pot}=\dfrac{2\,\varepsilon_o}{\lambda}\,x$

d. h. $\varepsilon_{pot}\,(x)=x\dfrac{2}{\lambda}\,\varepsilon^*$ setzt. [23]

Damit ergibt sich aus [19] und [21]

$$t^*=\lambda\sqrt{\frac{m}{2\,\varepsilon^*}}\,\frac{1-\sqrt{\dfrac{kT}{\varepsilon^*}}}{1-\dfrac{kT}{2\,\varepsilon^*}}. \quad [24]$$

Als effektive mittlere Geschwindigkeit $\bar{\dot{x}}_{eff}$ erhält man daher mit [24] aus [18]

$$\bar{\dot{x}}_{eff}=\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2\,\varepsilon^*}{m}}\,\frac{1-\dfrac{kT}{2\,\varepsilon^*}}{1-\sqrt{\dfrac{kT}{\varepsilon^*}}}. \quad [25]$$

Mit [12] ergibt sich hieraus

$$\bar{\dot{x}}_{eff}=\frac{\bar{v}}{2}\,\frac{\left(1-\dfrac{kT}{2\,\varepsilon^*}\right)^2}{1-\sqrt{\dfrac{kT}{\varepsilon^*}}}.$$

woraus für die effektive, mittlere Geschwindigkeit bei $T=300^0\ K$ und $\varepsilon^*=3\cdot 10^{-13}$ erg folgt

$$\bar{\dot{x}}_{eff}\approx\frac{2}{3}\,\bar{v}. \quad [25a]$$

D. Ableitung der Fließformel

Nach [4] und mit [25a] ist die Relativgeschwindigkeit einer Schicht von Fließeinheiten gegenüber einer benachbarten gleich

$$\Delta u=|\,\Delta u\,|_+-|\,\Delta u\,|_- \quad [26a]$$

mit

$$|\,\Delta u\,|_\pm=\left|\frac{2}{3}\varkappa\cdot\bar{v}_\pm\cdot K_{\varepsilon^*\pm}\right| \quad [26b]$$

Das Zeichen $\pm$ soll andeuten, daß die Größe der einzelnen Faktoren von der Richtung abhängig ist. Die Übergangswahrscheinlichkeit $\varkappa$, über die bisher noch keine Aussage gemacht worden ist, soll richtungsunabhängig sein.

Da man die Wahrscheinlichkeit K_{ε^*} nach II/2/B Abschnitt a und b zweifach ausdrücken kann, ergeben sich zwei Möglichkeiten, die Fließformel abzuleiten:

a) Die Ausgangsgleichung lautet nach [26b]:

$$|\,\Delta u\,|_\pm=\frac{2}{3}\varkappa\,\bar{v}\,K_{\varepsilon^*transl}. \quad [27]$$

Hieraus ergibt sich mit [7b] und [12], falls wegen [6b] $\dfrac{\varepsilon}{kT}=n^2q^2$ gesetzt und als abkürzender Faktor $p^2=\dfrac{m}{2\,kT}$ eingeführt wird

$$|\,\Delta u\,|_\pm=\frac{2\,\varkappa}{3}\,\frac{\int_{v^*}^{\infty}e^{-p^2v^2}v\,d\,v\;\int_{n^*}^{\infty}e^{-n^2q^2}d\,n}{\int_{v^*}^{\infty}e^{-p^2v^2}dv\;\int_{0}^{\infty}e^{-n^2q^2}d\,n}. \quad [28]$$

Die Integrale

$$\int_{v^*}^{\infty}\exp\left(-p^2v^2\right)dv \quad \text{und} \quad \int_{n^*}^{\infty}\exp\left(-n^2q^2\right)dn$$

sind Fehlerintergale und hängen nur von der unteren Grenze ab. Da $pv^*=\sqrt{\dfrac{m\,v^{*2}}{2kT}}$ und $n^*q=\sqrt{\dfrac{\varepsilon^*}{kT}}$, sind wegen [9] die Argumente der beiden Fehlerintegrale und daher auch die Integrale selbst gleich.

Es ergibt sich daher aus [28]

$$|\,\Delta u\,|_\pm=\frac{2\,\varkappa}{3}\,\frac{\int_{v^*}^{\infty}e^{-p^2v^2}v\,dv}{\int_{0}^{\infty}e^{-n^2q^2}d\,n}=\frac{2\,\varkappa}{3}\,\frac{e^{-\frac{\varepsilon^*}{kT}}}{\sqrt{\pi}\sqrt{\dfrac{m}{2\,kT}}}. \quad [30]$$

Damit wird aus [4]

$$\Delta u=\frac{2\,\varkappa}{3\sqrt{\pi}\sqrt{\dfrac{m}{2\,kT}}}\left[e^{-\frac{\varepsilon_o-\Delta\varepsilon}{kT}}-e^{-\frac{\varepsilon_o+\Delta\varepsilon}{kT}}\right] \quad [31]$$

nd somit als Resultat

$$\Delta u = \frac{4\varkappa e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}}{3\sqrt{\pi}\sqrt{\frac{m}{2kT}}} \operatorname{Sin}\frac{\Delta\varepsilon}{kT} \qquad [32]$$

rhalten. Da für die Schergeschwindigkeit

$$\dot{\gamma} = \frac{\Delta u}{\lambda_1} \qquad [33]$$

esteht, folgt

$$\dot{\gamma} = \frac{4\varkappa}{3}\frac{\varepsilon^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}}{\lambda_1\sqrt{\pi}\sqrt{\frac{m}{2kT}}} \operatorname{Sin}\frac{\Delta\varepsilon}{kT} \qquad [34]$$

der

$$\dot{\gamma} = C \operatorname{Sin}\frac{\tau}{A} \qquad [35]$$

nit den Konstanten

$$C = \frac{4\varkappa e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}}{3\lambda_1\sqrt{\pi}\sqrt{\frac{m}{2kT}}} \qquad [36a]$$

nd

$$A = \frac{2kT}{\lambda_2\lambda_3\lambda}. \qquad [36b]$$

) Für die Annahme einer oszillatorischen Bewegung der Fließeinheiten lautet nach [26b] die Ausgangsgleichung

$$|\Delta u|_{\pm} = \frac{2}{3}\varkappa\bar{v}\, K_{\varepsilon^*\,osc}. \qquad [37]$$

vobei nach [8b] für $K_\varepsilon^* = exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right)$ zu etzen ist.

Aus [25] folgt dann

$$|\Delta u|_{\pm} = \frac{2\varkappa\sqrt{\frac{2\varepsilon^*}{m}}}{3\left(1-\frac{kT}{2\varepsilon^*}\right)} e^{-\frac{\varepsilon^*}{kT}}. \qquad [38]$$

Dann wird nach [26a]

$$\Delta u = \frac{2\varkappa}{3}\sqrt{\frac{2}{m}}\left[\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0-\Delta\varepsilon}} e^{-\frac{\varepsilon_0-\Delta\varepsilon}{kT}} - \frac{2}{\sqrt{\varepsilon_0+\Delta\varepsilon}} e^{-\frac{\varepsilon_0+\Delta\varepsilon}{kT}}\right]$$

$$+ \frac{2\varkappa kT}{3\sqrt{2m}}\left[\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0-\Delta\varepsilon}} e^{-\frac{\varepsilon_0-\Delta\varepsilon}{kT}} - \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0+\Delta\varepsilon}} e^{-\frac{\varepsilon_0+\Delta\varepsilon}{kT}}\right] \qquad [39]$$

und nach [33]

$$\dot{\gamma} = \frac{2\varkappa}{3\lambda_1}\sqrt{\frac{2\varepsilon_0}{m}} e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}\left[\sqrt{1-\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_0}} e^{+\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} - \sqrt{1+\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_0}} e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}\right]$$

$$+ \frac{2\varkappa kT}{3\sqrt{2m\varepsilon_0}} e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}\left[\frac{1}{\sqrt{1-\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_0}}} e^{+\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} - \frac{1}{\sqrt{1+\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_0}}} e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}\right]. \qquad [40]$$

Mit $\sqrt{1\pm\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_0}} = 1\pm\frac{1}{2}\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_0}$ wird [40] zu

$$\dot{\gamma} = \frac{8\varkappa}{3\lambda_1}\sqrt{\frac{\varepsilon_0}{2m}}\left(1+\frac{kT}{2\varepsilon_0}\right) e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}\left(\operatorname{Sin}\frac{\Delta\varepsilon}{kT} - \frac{1}{2}\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_0}\left(1-\frac{kT}{\varepsilon_0}\right)\operatorname{Cof}\frac{\Delta\varepsilon}{kT}\right) \qquad [41]$$

erhalten oder

$$\dot{\gamma} = C\left(\operatorname{Sin}\frac{\tau}{A} - \frac{1}{2}\frac{\tau}{A}\frac{kT}{\varepsilon_0}\left(1-\frac{kT}{\varepsilon_0}\right)\operatorname{Cof}\frac{\tau}{A}\right), \qquad [42]$$

mit den Konstanten

$$C = \frac{8\varkappa}{3\lambda_1}\sqrt{\frac{\varepsilon_0}{2m}}\left(1+\frac{kT}{2\varepsilon_0}\right) e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \qquad [43a]$$

und

$$A = \frac{2kT}{\lambda_2\lambda_3\lambda}. \qquad [43b]$$

Experimentell ergibt sich, daß meist $\frac{\tau}{A} \leq 1$ ist. Für $\frac{kT}{\varepsilon} \ll 1$ geht [42] über in

$$\dot{\gamma} = C \operatorname{Sin}\frac{\tau}{A} \qquad [44]$$

Ein Vergleich der in a) und b) abgeleiteten Formeln zeigt, daß sich in jedem Fall

$$A = \frac{2kT}{\lambda_2\lambda_3\lambda}$$

ergibt (s. [36b] und [43b]). Die Konstante C hat in jedem Fall die Form

$$C = C^* e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}},$$

wobei sich für C^* aus [36a] für den trans-

latorischen Fall

$$C^*_a = \frac{4\varkappa}{3\lambda_1\sqrt{\pi}\sqrt{\frac{m}{2kT}}} \qquad [45a]$$

und aus [43a] für den oszillatorischen Fall

$$C^*_b = \frac{8\varkappa}{3\lambda_1}\sqrt{\frac{2\varepsilon_0}{m}}\left[1+\frac{kT}{2\varepsilon_0}\right] \qquad [45b]$$

ergibt. [45b] gilt allerdings, wie gesagt, nur für $\frac{\varepsilon_0}{kT} \gg 1$.

III. Experimentelle Untersuchungen

1. *Allgemeines*

Nachdem in einer früheren Arbeit (1) gezeigt werden konnte, daß sich das Fließverhalten von Polystyrol- und Acronallösungen in Toluol durch die Formel $\dot{\gamma} = C\,\mathfrak{Sin}\,\frac{\tau}{A}$ wiedergeben läßt, soll in der vorliegenden Arbeit untersucht werden, ob sich die Abhängigkeit der Konstanten A und C von Temperatur und Konzentration mit der hier entwickelten Theorie erklären läßt.

Die rechnerische Ermittlung der Stoffkonstanten A und C aus den an einem Rotationsviskosimeter gewonnenen experimentellen Ergebnissen wurde mit einem in (1) entwickelten Verfahren durchgeführt.

2. *Apparatives*

A. *Das Rotationsviskosimeter*

Als Rotationsviskometer wurde ein Apparat vom Couette-Hatschek-Typ gewählt, bei dem der innere Zylinder durch zwei Seilzüge mit einem konstanten Drehmoment angetrieben wurde. Als Fallstrecke für die Gewichte standen etwa 4 m zur Verfügung. Um Endeffekte auszuschalten, wurde dem äußeren Zylinder die Form nach Abb. 4 gegeben. Die durch Reibung und Endeffekte entstehenden Fehler wurden durch zwei Vorversuche bestimmt:

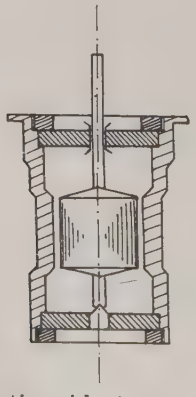


Abb. 4. Rotationsviskosimeter (schematisch)

1. bei vollständig zusammengesetzter jedoch leerer Apparatur wurde die Winkelgeschwindigkeit als Funktion des Drehmomentes gemessen. Dieser Fehler wurde bei den Messungen in Abzug gebracht.
2. der untere Raum des Viskosimeters wurde soweit gefüllt, daß die Flüssigkeit die Stirnfläche des inneren Zylinders berührte, nicht aber in den Meßspalt eindrang. Es zeigte sich, daß bei beliebiger Winkelgeschwindigkeit das Drehmoment kleiner als $^1/_2\%$ des Drehmomentes bei vollständiger Füllung war. Da eine Meßgenauigkeit von 1% als ausreichend betrachtet wurde, konnte dieser Fehler vernachlässigt werden. Die Temperatur der Anordnung wurde im Thermostatgefäß gemessen, da der Temperaturabfall zum Viskosimeter weniger als 0,1° C betrug.

B. *Dichtemessung*

Zur Dichtemessung wurde eine Mohr-Westphalsche Waage benutzt. Die Zeigerbewegung der Waage wurde mit einem Mikroskop bei 150facher Vergrößerung beobachtet, um auch bei hochzähen Flüssigkeiten die Dichte in tragbaren Zeiten messen zu können. Trotz Zeigergeschwindigkeiten von einigen Millimeter pro Stunde konnte damit eine Dichtebestimmung in wenigen Minuten durchgeführt werden.

3. *Versuchsergebnisse*

Das in III/2/A beschriebene Rotationsviskosimeter gestattete in einfacher Weise die Messung bei verschiedenen Temperaturen, wobei eine in Abb. 4 nicht eingezeichnete Vorrichtung im Deckel dafür sorgte, daß der Raum über der Lösung stets mit Toluoldampf gesättigt war. Um ohne zusätzliche Kühleinrichtung auskommen zu können, wurde als tiefste Temperatur 20° C gewählt. Damit auf der anderen Seite der Verlust an Lösungsmittel durch Ausdampfen die Meßgenauigkeit nicht beeinträchtigte, wurde als höchste Temperatur 60° C gewählt.

Unter Konzentration soll im folgenden immer das Gewichtsverhältnis

$$c = \frac{\text{Gewicht des gelösten Stoffes}}{\text{Gewicht der Lösung}}$$

verstanden sein.

In den Abb. 5 bis 7 sind die als Funktion von Temperatur und Konzentration gemessenen Stoffkonstanten A und C sowie der Quotient $\frac{A}{C}$, der gleich der Viskosität η_0 bei verschwindender Schubspannung ist, für Polystyrol LG (M = 80 000) und in den Abb. 8—10 für Acronal 4F (Acrylsäurebutylester) aufgetragen. In folgenden Kapitel sollen auf Grund dieser Versuchsergebnisse die theoretischen Ergebnisse des zweiten Kapitels nachgeprüft werden.

Im Laufe dieser Arbeit wird bei der Diskussion der Größe der Fließeinheiten in IV/2/A und bei der Berechnung der Aktivierungsenergie in IV/2/B die Dichte der untersuchten Flüssigkeiten und der Temperaturkoeffizient der Dichte angenähert benötigt. Es wurde daher für ausreichend erachtet, die Dichte auf 2 bis 5% genau zu bestimmen.

In Abb. 11 ist die Dichte von Polystyroltoluollösungen bis zu einer Polystyrolkonzentration von 32% angegeben. Die Messungen bei höheren Konzentrationen gestalteten sich wegen des größeren Einflusses des Ausdampfes von Lösungsmitteln zu schwierig. Der annähernd lineare Verlauf läßt aber eine für unsere Zwecke ausreichende Extrapolation auf höhere Konzentrationen zu.

In Abb. 12 sind Dichtemessungen an unverdünntem Acronal 4F wiedergegeben, die Herr Dipl. Phys. Berghaus in unserem Institut aus anderem Anlaß durchgeführt hat.

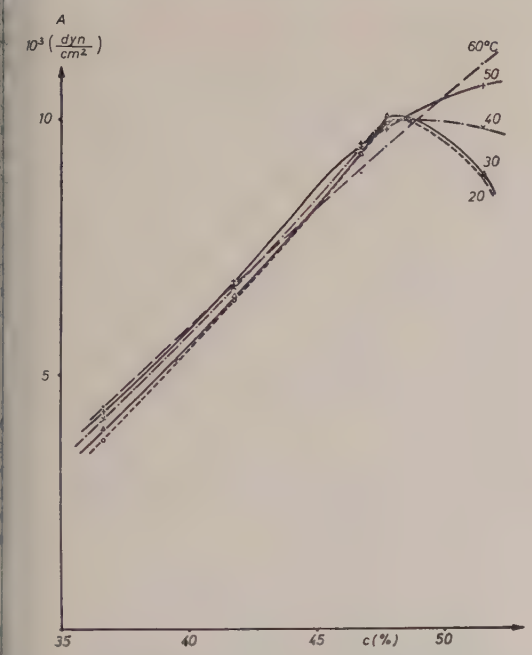


Abb. 5. Polystyrol LG in Toluol. Stoffkonstante A in Abhängigkeit von der Konzentration c

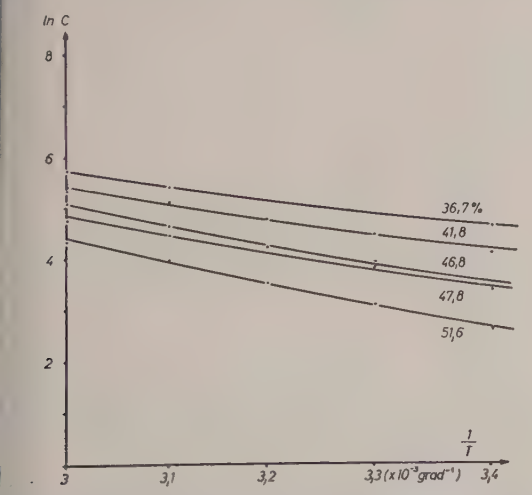


Abb. 6. Polystyrol LG in Toluol. Stoffkonstante C in Abhängigkeit von der reziproken absoluten Temperatur.

IV. Auswertung der Versuchsergebnisse

1. *Allgemeines*

Wie in (1) gezeigt werden konnte, lassen sich die Fließkurven der untersuchten Stoffe durch die Beziehung $\dot{\gamma} = C \operatorname{Sin} \frac{\tau}{A}$ approximieren. So befriedigend dieses Ergebnis ist, über die Gültigkeit der der sinh-Formel zu Grunde liegenden Theorie sagt es wenig aus. Bei der geringen Krümmung der Fließkurven muß eine solche Approximation mit zwei frei wählbaren Konstanten eigentlich immer zu einer guten Übereinstimmung führen. Ein sehr scharfes Kriterium für den Wert der Theorie ergibt sich aber wenn man berücksichtigt, daß nach der Platzwechseltheorie A und C in enger Weise mit dem Aufbau der Flüssigkeiten zusammenhängen. Wird dieser Zusammenhang zudem noch in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration untersucht, so wird sich zeigen müssen, ob und wie weit diese Theorie richtig ist.

2. *Einzelausführungen zu den Messungen an Polystyrol*

A. *Größe der Fließeinheiten*

In II/2/D hat es sich unabhängig von dem Weg der Ableitung ergeben, daß $A = \frac{2\,kT}{\lambda_2 \lambda_3 \lambda}$ ist. $\lambda_2 \lambda_3$ ist der wirksame Querschnitt einer Fließeinheit, λ der Abstand zweier Gleichgewichtslagen. Unter der Annahme, daß die Flüssigkeit isotrop aufgebaut ist, kann man $\lambda = \lambda_1$ setzen, wenn λ_1 der Abstand zweier übereinanderfließender Schichten ist. $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3$ ist das Volumen einer Fließeinheit.

In Abb. 13 ist $\lambda_2 \lambda_3 \lambda = \frac{2\,kT}{A}$ als Funktion der Konzentration, mit der Temperatur als Parameter, aufgetragen. Die sich dort zeigende Abnahme des Volumens einer Fließeinheit mit zunehmender Konzentration ist ganz verständlich, wenn man sich überlegt, daß zu dem Volumen des Moleküls, das annähernd konstant ist, das Volumen des Lösungsmittels in der Umgebung des Moleküls hinzugehört. Mit zunehmender Konzentration wird der Anteil des Lösungsmittels immer geringer, bis sich endlich die Moleküle berühren und das Fließvolumen nicht mehr kleiner werden kann. An dieser Stelle wird die Kurve eine horizontale Tangente haben. Der darauffolgende Anstieg kann zwanglos dadurch erklärt werden, daß einzelne Moleküle aneinander festhaken (Vernetzung) und zusammen weiterfließen, wodurch das mittlere Fließvolumen wieder größer wird. Diese Überlegungen, die zunächst nur den qualitativen Verlauf der $\lambda_2 \lambda_3 \lambda$-Kurve verständlich machen sollen, werden durch fremde Messungen des Durchmessers von Polystyrol-Molekülen in Toluol bei sehr geringen Konzentrationen gestützt (5).

Da man sich nach Peterlin (6) ein Polystyrolmolekül angenähert als Kugelknäuel vorstellen kann, das in seinem Innern Lösungsmittel enthält, müßte man aus dem

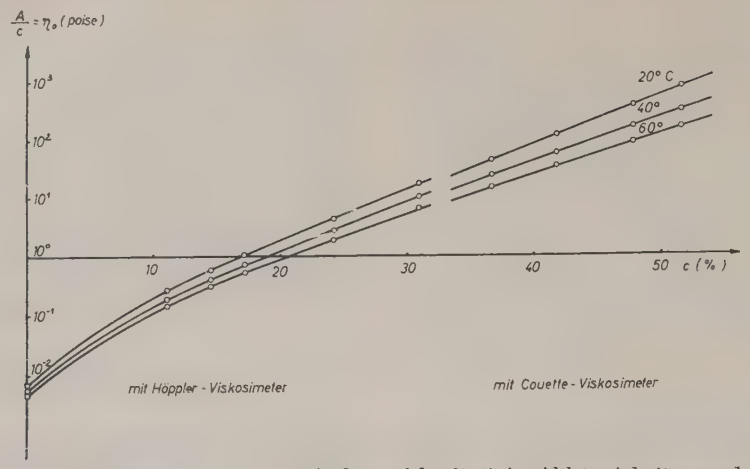


Abb. 7. Polystyrol LG in Toluol. $A/C = \eta_o$ (Anfangsviskosität) in Abhängigkeit von der Konzentration c

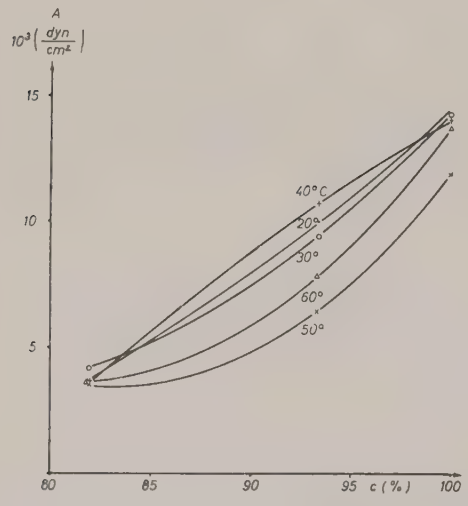


Abb. 8. Acronal 4F in Toluol. Stoffkonstante A in Abhängigkeit von der Konzentration c

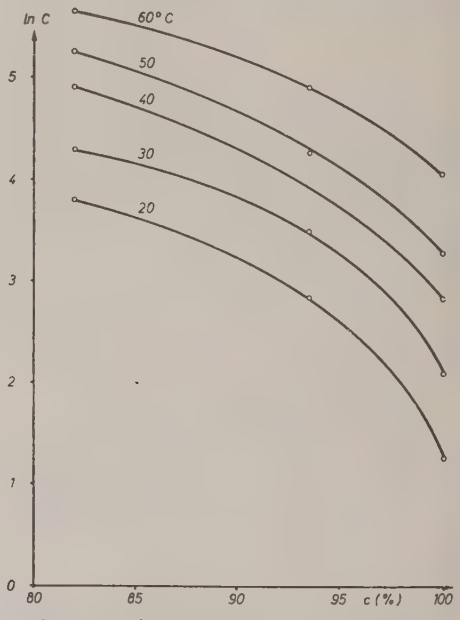


Abb. 9. Acronal 4F in Toluol. Stoffkonstante C in Abhängigkeit von der Konzentration c

Minimum der $\lambda_2\lambda_3\lambda$-Kurve den Durchmesser eines Polystyrol-Moleküls berechnen können. Die horizontale Tangente der $\lambda_2\lambda_3\lambda$-Kurve von Polystyrol LG liegt bei $\lambda_2\lambda_3\lambda = 8 \cdot 10^{-18}$ cm³. Der Radius der Fließeinheit ist daher unter der Annahme kubischer Packung 10^{-6} cm = 100 Å. Zum Vergleich sind in Abb. 14 neben diesem Wert die Messungen von Vallet und Benoit (5) eingezeichnet, die nach verschiedenen Methoden den Durchmesser von Polystyrolmolekülen in Toluol bei geringen Konzentrationen bestimmten. Wenn man von den aus osmotischen Messungen berechneten Werten absieht, die offensichtlich stark streuen, ist die Übereinstimmung des nach der Platzwechseltheorie ermittelten Radius der Fließeinheit mit den Messungen des Moleküldurchmessers von Benoit und Vallet als sehr gut zu bezeichnen. Dies ist um so erstaunlicher, als hier verschiedene Methoden bei extremen Versuchsbedingungen, nämlich einmal bei sehr kleinen und dann bei relativ hohen Konzentrationen das gleiche Ergebnis liefern. Auch das Verhalten in Abhängigkeit von der Temperatur ist verständlich. Während bei niedrigen Konzentrationen das Volumen der Fließeinheit als Folge der Wärmeausdehnung mit der Temperatur zunimmt, ist es verständlich, daß bei höheren Konzentrationen, da die Vernetzung durch die Wärmebewegung zum Teil aufgehoben wird das mittlere Fließvolumen mit steigender Temperatur abnimmt.

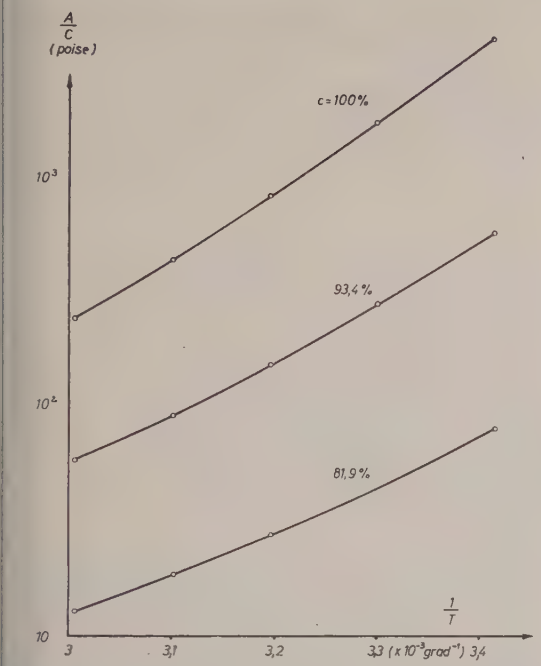


Abb. 10. Acronal 4F in Toluol. $A/C = \eta_0$ (Anfangsviskosität) in Abhängigkeit von der reziproken absoluten Temperatur

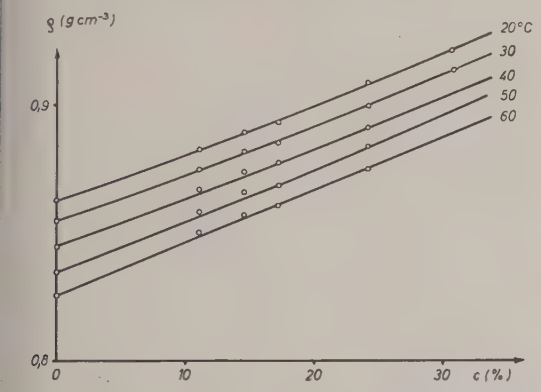


Abb. 11. Polystyrol LG in Toluol. Dichte in Abhängigkeit von der Konzentration c

Wie oben gezeigt werden konnte, ergibt sich die Abhängigkeit des Fließvolumens von der Konzentration qualitativ richtig. Daß sie quantitativ nicht exakt richtig ist, wenn man annimmt, daß eine Fließeinheit aus einem einzigen Molekül nebst Flüssigkeitshülle besteht, soll im folgenden gezeigt werden:

Es seien n_s und n_L die Zahl der Moleküle des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels pro cm³ und m_s, m_L die Massen der Moleküle. Die Dichte der Lösung ist dann

$$\varrho = n_s m_s + n_L m_L \,. \qquad [46]$$

Die Konzentration als Gewichtsverhältnis wird

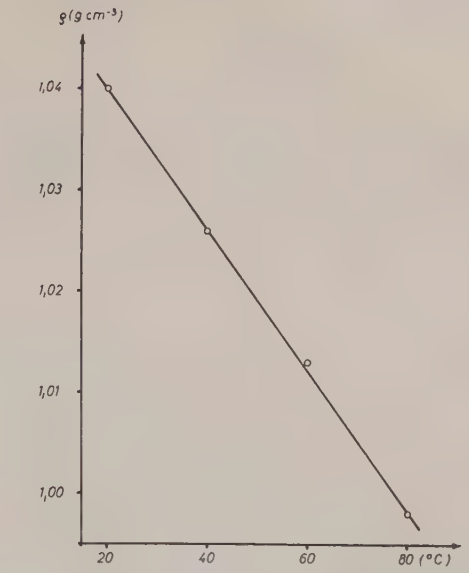


Abb. 12. Acronal 4F in Toluol. Dichte in Abhängigkeit von der Temperatur

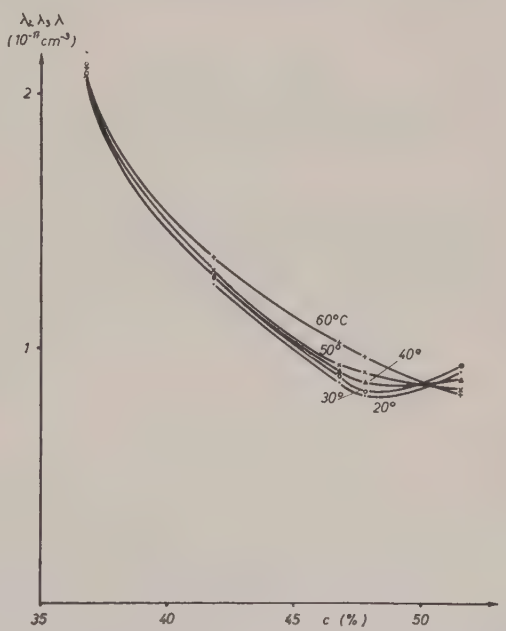


Abb. 13. Polystrol LG in Toluol. Die Größe der Fließeinheiten in Abhängigkeit von der Konzentration c

$$c = \frac{n_s \cdot m_s \cdot g}{n_s \cdot m_s g + n_L m_L \cdot g} = \frac{n_s m_s}{\varrho} \,. \qquad [47]$$

Das mittlere Volumen pro Moleküle des gelösten Stoffes ist dann

$$v = \frac{1}{n_s} = \frac{m_s}{c\varrho} \,, \qquad [48]$$

worin das Volumen der das Molekül umgebenden Hülle des Lösungsmittels miteinbezogen wird. Unter der Voraussetzung,

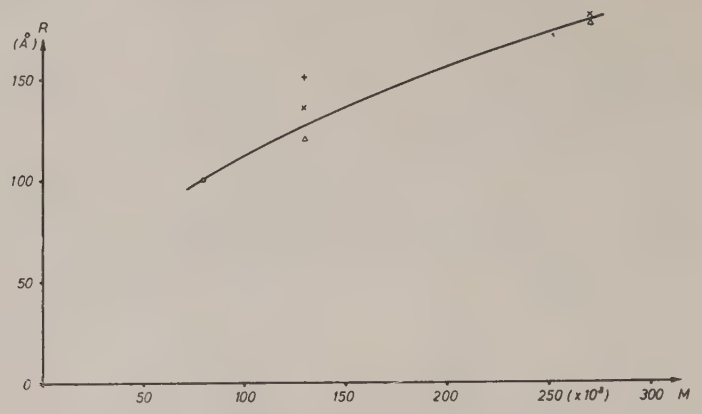


Abb. 14. Radius des Polystyrolmoleküls (in Toluol): o nach der Platzwechseltheorie
Nach Messungen von Benoit und Vallet [5]:
△ Lichtstreuungsmessungen + osmotische Messungen × viskosimetrische Messungen

daß jede Fließeinheit nur ein Molekül des gelösten Stoffes enthält, müßte dieses Volumen gleich dem Volumen der Fließeinheit sein. Dann ist (vgl. Anfang dieses Abschnitts)

$$\lambda_2\lambda_3\lambda = v = \frac{v_0 c_0 \varrho_0}{c\varrho}\,, \qquad [49]$$

wobei die unbekannte Masse m_s durch $v_0 c_0 \varrho_0$ ersetzt wurde. In Abb. 15 ist

$$v = \frac{v_0\, c_0\, \varrho_0}{\varrho \cdot c} \qquad [50]$$

als Kurve 2 eingetragen. Die experimentelle Abhängigkeit des Volumens der Fließeinheit von der Konzentration ist danach etwa um den Faktor 3 größer als die theoretisch ableitbare. Man muß daher annehmen, daß mit abnehmender Konzentration sich in der Flüssigkeit Komplexe bilden, wodurch das Volumen der Fließeinheit größer wird. Da man weiter aber annehmen muß, daß bei geringer Konzentration die Moleküle einzeln in der Lösung vorhanden sind, müßte das Fließvolumen mit weiter abnehmender Konzentration konstant bleiben oder sogar abnehmen. Messungen von Schremp, Ferry und Evans (7) an Polystyrol 19F, die vom Verfasser ausgewertet wurden, zeigen tatsächlich diesen Effekt.

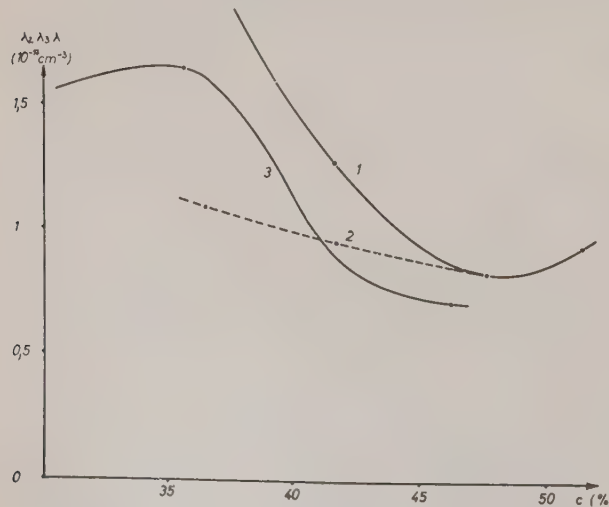


Abb. 15. Größe der Fließeinheiten: 1. Experimentell bestimmt an Polystyrol LG (M = 80000) 20° C. 2. Theoretische nach $\lambda_2\,\lambda_3\,\lambda = \frac{\text{const.}}{c\,\varrho}$. 3. Experimentell bestimmt an Polystyrol 19 F 25° C von Schremp, Ferry und Evans (7)

Man kann sich daher von den Vorgängen in der Lösung folgende Vorstellung machen:

Auf Grund der thermischen Bewegung besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür, daß zwei Moleküle bei der Oszillation um ihre Gleichgewichtslagen einander so nahe kommen, daß sie auf Grund der zwischenmolekularen Kräfte aneinander haften bleiben. Diese Wahrscheinlichkeit soll kurz Kombinationswahrscheinlichkeit genannt werden. Sie kann in erster Näherung der Konzentration proportional angenommen werden.

Dieser Komplexbildung wirken zwei Zerfallstendenzen entgegen. Die eine von der Konzentration unabhängige ist eine Folge der thermischen Bewegung, die andere beruht auf der Wirkung der anziehenden Kräfte, die zwischen den Komplexen wirken. Diese Kräfte sind mit hoher Potenz von dem gegenseitigen Abstand und damit auch von der Konzentration abhängig.

Die Größe der Komplexe in der Flüssigkeit wird qualitativ von der Differenz zwi-

schen der Kombinationswahrscheinlichkeit und der Zerfallswahrscheinlichkeit abhängen. Wie die qualitative Darstellung in Abb. 16 zeigt, ergibt sich aus der Überlagerung der beiden Mechanismen tatsächlich die beobachtete Abhängigkeit von der Konzentration.

B. *Die Aktivierungsenergie*

Bei der Ableitung der sinh-Formel in II/2/D ergaben sich für die Bedeutung der Konstanten C zwei verschiedene Beziehungen, aus denen man die Aktivierungsenergie ε_0 berechnen kann. Sie stimmen aber in ihrer allgemeinen Form überein. C läßt sich schreiben als (s. [45a] und [45b]

$$C = C^*(T)\, e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} . \qquad [51]$$

Logarithmiert man und differenziert nach $1/T$, so ergibt sich

$$ln\, C = ln\, C^*(T) - \frac{\varepsilon_0}{kT},$$

$$\frac{d\, ln\, C}{d\,(1/T)} = \frac{d\, ln\, C^*(T)}{d\,(1/T)} - \left(\frac{\varepsilon_0}{k} + \frac{1}{kT}\frac{d\,\varepsilon_0}{d\,(1/T)}\right). \qquad [52]$$

Die Temperaturabhängigkeit von $C^*(T)$ sei in der Form

$$C^* = C^+ \cdot T^\nu \qquad [53]$$

angenommen. Mit diesem Ansatz ist auch die Temperaturabhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit $\varkappa$ berücksichtigt, weil nach [45a] und [45b] C^+ die Übergangswahrscheinlichkeit $\varkappa$ enthält. Hiermit wird

$$\frac{d\, ln\, C^*(T)}{d\,(1/T)} = -\nu T . \qquad [54]$$

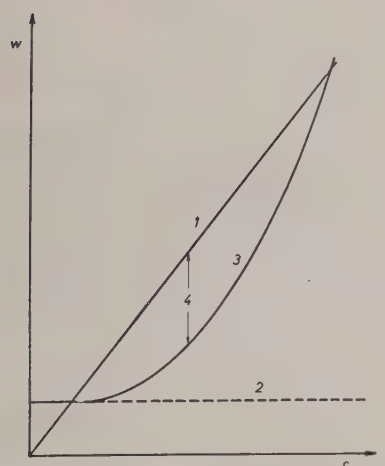


Abb. 16. Wahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit von der Konzentration c. 1. Kombinationswahrscheinlichkeit. 2. thermische Zerfallswahrscheinlichkeit. 3. Gesamtzerfallswahrscheinlichkeit. 4. Wahrscheinlichkeit für die Bildung von Komplexen

Das Potential der zwischenmolekularen Kräfte ist von der Form

$$u = \frac{\text{const}}{r^m} \qquad [55]$$

mit $m = 6$ bis $m = 12$.

Nehmen wir an, daß r^3 proportional dem spezifischen Volumen der Flüssigkeit $v = \frac{1}{\varrho}$ ist, so ergibt sich

$$u \sim \frac{1}{v^{m/3}} = \frac{1}{v^n} \qquad [56]$$

mit $3\,n = m$.

Für das spezifische Volumen v besteht die Beziehung

$$v = v_0\,(1 + \alpha\, T)$$

Die Aktivierungsenergie als Differenz zweier potentieller Energien ist ebenfalls proportional $1/v^n$, so daß sich mit [56]

$$\varepsilon_0 = \frac{\varepsilon}{v_n} = \frac{\varepsilon}{v_0^{\,n}(1 + \alpha\, T)^n} \qquad [57]$$

ergibt. Durch Differentiation nach $1/T$ erhält man

$$\frac{d\,\varepsilon_0}{d\,(1/T)} = \varepsilon_0 \frac{n\,\alpha\, T^2}{1 + \alpha T} . \qquad [58]$$

Mit [54] und [58] wird aus [52]

$$\frac{d\, ln\, C}{d\,(1/T)} = -\nu\, T - \frac{\varepsilon_0}{k}\left(1 + \frac{n\,\alpha\, T}{1 + \alpha\, T}\right) . \qquad [59]$$

Die Dichtemessungen in III/3 ergaben $\alpha \approx 0{,}9 \cdot 10^{-3}\,grad^{-1}$. Damit wird

$$\left(1 + \frac{n\,\alpha\, T}{1 + \alpha\, T}\right) = 1{,}43 \qquad [60]$$

für $m = 6$ in [55] und $T = 300_0\,K$, und

$$\left(1 + \frac{n\,\alpha\, T}{1 + \alpha\, T}\right) = 1{,}86 \qquad [61]$$

für $m = 12$ und $T = 300^0\,K$.

Zum Schluß müssen wir in [53] und [59] noch die Größe von ν abschätzen. Es ist plausibel, wenn man annimmt, daß die Zahl der Fehlstellen und damit $\varkappa$ nicht stärker als mit der ersten Potenz von T abhängig ist. Die anderen Faktoren von C^*, also λ_1, T, ε_0 ergeben eine Temperaturabhängigkeit von T^0 bis T^{-1}. Damit schwankt ν maximal zwischen $\nu = 1$ und $\nu = 0$. Aus [59] ergibt sich durch Umformung für die Aktivierungsenergie

$$\varepsilon_0 = k\, \frac{\nu\, T - \frac{d\, ln\, C}{d\,(1/T)}}{1 + \frac{n\,\alpha\, T}{1 + \alpha T}} . \qquad [62]$$

Mit [60] und [61] und unter Einführung der Zimmertemperatur von $T = 300^0\,K$

erhält man aus [62]

$$\varepsilon_0 = k \frac{150^0 \pm 150^0 - \frac{d \ln C}{d(1/T)}}{1{,}64 \pm 0{,}21} \quad . \qquad [63]$$

$\frac{d \ln C}{d(1/T)}$ ist bei Polystyrol im untersuchten Konzentrationsbereich ($c = 36\,\%$ bis $52\,\%$) von der Größe 3000 bis 5000 $grad^{-1}$. Setzt man diesen Wert in [63] ein, so zeigt sich, daß die Aktivierungsenergie ε_0 nur auf $\pm$ 10 % genau bestimmt werden kann. In Abb. 17 ist die Aktivierungsenergie ε_0 als Funktion der Konzentration aufgetragen. Dabei wurde bei der Berechnung von ε_0 aus $\frac{d \ln C}{d(1/T)}$ als Mittelwert aus [63] die Beziehung

$$\varepsilon_0 \approx \frac{k}{1{,}5} \left| \frac{d \ln C}{d(1/T)} \right|$$

benutzt. Es zeigt sich, daß die Aktivierungsenergie mit steigender Temperatur abnimmt, was wegen der damit verbundenen Vergrößerung des intermolekularen Abstandes auch verständlich ist.

Ferner ergibt sich, daß die Aktivierungsenergie mit der Konzentration zunächst nur wenig ansteigt, jedoch steigt sie von der Konzentration 40 bis 48 %, bei der nach der Betrachtung über die Größe der Fließeinheiten (s. IV/2/A) die Moleküle sich berühren, steil an.

Die absolute Größe der gefundenen Aktivierungsenergien von 4—6 kcal/mol steht ebenfalls in einem vernünftigen Verhältnis zu den Bindungsenergien der Valenzkräfte, die etwa 20 bis 100 kcal/mol betragen.

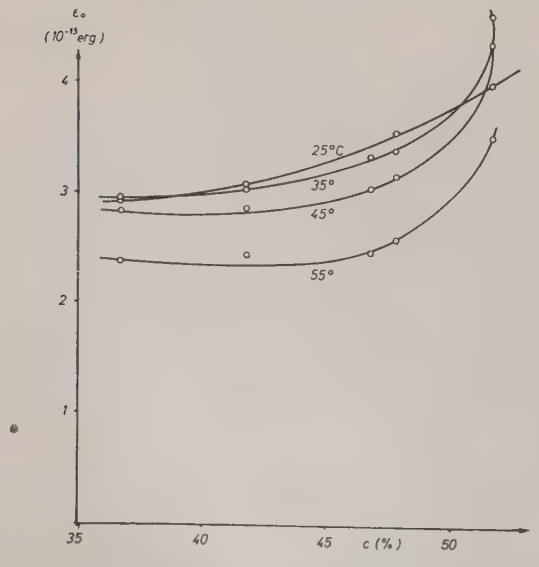


Abb. 17. Polystrol LG in Toluol. Aktivierungsenergie ε_0 in Abhängigkeit von der Konzentration c

C. *Die Übergangswahrscheinlichkeit* $\varkappa$

Nach II/2/D kann man die Übergangswahrscheinlichkeit $\varkappa$ ausdrücken entweder durch

$$\varkappa_a = \frac{3\,C}{4} \lambda_1 \sqrt{\pi} \sqrt{\frac{m}{2\,kT}}\, e^{\frac{\varepsilon_0}{kT}} \qquad [64a]$$

oder

$$\varkappa_b = \frac{3\,C\,\lambda_1 \sqrt{\frac{m}{2\,\varepsilon_0}}\, e^{\frac{\varepsilon_0}{kT}}}{8\left[1 + \frac{kT}{2\,\varepsilon_0}\right]} \quad . \qquad [64b]$$

Da ε_0 nicht exakt berechnet werden kann, genügt es für unsere Zwecke, die erforderlichen Werte angenähert einzusetzen. Bei Zimmertemperatur $T = 300^0\ K$ ist für Polystyrol im untersuchten Konzentrationsbereich ($c = 36$ bis $52\,\%$) im Mittel $C = 70\ sec^{-1}$, $\lambda_1 = \lambda = \sqrt[3]{\lambda_2 \lambda_3 \lambda} = 2{,}3 \cdot 10^{-6}$ cm und $\varepsilon_0 = 3 \cdot 10^{-13}$ erg.

Die Masse m einer Fließeinheit ergibt sich aus $m = \varrho\, v$, wobei v das Volumen der Fließeinheit und ϱ die mittlere Dichte ist. Aus Abb. 13 entnimmt man, daß das Volumen der Fließeinheit im Mittel $1{,}5 \cdot 10^{-17}\ cm^3$ und aus Abb. 11 das $\varrho = 0{,}85 \frac{g}{cm^3}$ ist. Daher ergibt sich für die Masse der Fließeinheit

$$m \approx 1{,}3 \cdot 10^{-17}\ g$$

Mit diesen Werten ergibt sich aus [64]

$$\varkappa_a = 1{,}05 \cdot 10^{-3} \qquad [65a]$$

und aus

$$\varkappa_b = 0{,}32 \cdot 10^{-3} \quad . \qquad [65b]$$

Es soll nun zunächst versucht werden, das Zustandekommen der Übergangswahrscheinlichkeit $\varkappa$ zu erklären.

Es komme in einer Reihe von Fließeinheiten in Fließrichtung auf je n Fließeinheiten eine unbesetzte Potentialmulde. (Abb. 18.) Jedes Molekül besitze die zum Überwinden des vor ihm (in Schubspannungsrichtung) liegenden Potentialberges nötige Aktivierungsenergie ε_0. Unter der

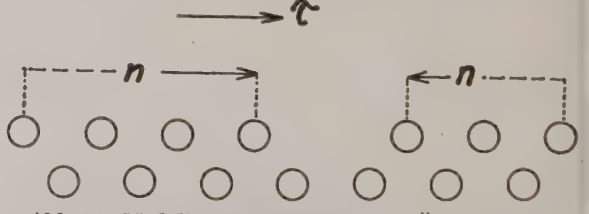


Abb. 18. Modell zur Erklärung der Übergangswahrscheinlichkeit

physikalisch allein sinnvollen Annahme, daß eine Potentialmulde stets nur eine Fließeinheit aufnehmen kann, kann dann stets nur die erste Fließeinheit der je n Fließeinheiten den Potentialberg überwinden.

In II/2/C wurde die mittlere Geschwindigkeit einer Fließeinheit $\bar{x}_{eff}$ berechnet. Die Zeit, die zum Überwinden eines Potentialberges der Breite λ nötig ist, ist

$$t = \frac{\lambda}{\bar{x}_{eff}} \cdot \qquad [66]$$

Da die Fließeinheiten sich zumindest angenähert unabhängig voneinander bewegen, wird eine gewisse Zeit verfließen (t'), ehe die zweite Fließeinheit in die frei gewordene Mulde springt. Sie sei proportional t

$$t' = \vartheta \frac{\lambda}{\bar{x}_{eff}} \qquad [67]$$

mit

$$0 \leq \vartheta \leq 1$$

Die Gesamtzeit, die vergeht, bis alle n-Einheiten um je eine Mulde weitergerückt sind, ist dann

$$t_{ges} = n\,\vartheta\,t = n\,\vartheta \frac{\lambda}{\bar{x}_{eff}} \cdot \qquad [68]$$

Die effektive Geschwindigkeit einer Schicht ist dann

$$v_{eff} = \frac{1}{n\,\vartheta}\,\bar{x}_{eff} \qquad [69]$$

Ein Vergleich mit den in II/2/D abgeleiteten Formeln zeigt, daß $\frac{1}{n}$ mit der Übergangswahrscheinlichkeit $\varkappa$ gleichzusetzen ist:

$$\varkappa = \frac{1}{n\,\vartheta} \qquad (0 \leq \vartheta \leq 1)\,, \qquad [70]$$

Wenn man sich vorstellt, daß die Fließeinheiten so lange in einer Mulde oszillieren, bis sie die Möglichkeit haben, in die Nachbarmulde hinüber zu springen und daß diese Frequenz $\nu = \frac{1}{t}$ ist, so erscheint es vernünftig, für ϑ den Wert 1/2 einzusetzen, da im Mittel t' gleich einer halben Schwingungszeit zu setzen ist. Damit würde aus [70]

$$\varkappa = \frac{2}{n} \qquad [71]$$

Da von $n + 1$ Potentialmulden immer 1 Mulde unbesetzt ist, ist

$$f = \frac{1}{n+1} \cdot 100 \qquad [72]$$

der Prozentsatz der unbesetzten Mulden (Fehlstellen).

Da $n \gg 1$, ist

$$f = \frac{\varkappa}{2} \cdot 100\,(\%) \qquad [73]$$

Mit den ermittelten Werten von $\varkappa$ ergeben sich

$$f_a = 0{,}5\,‰$$
$$f_b = 0{,}15\,‰$$

Fehlstellen.

Die Größenordnung dieses Ergebnisses stimmt mit den üblichen Anschauungen über den Aufbau der Flüssigkeiten überein und ist somit eine Stütze der hier entwickelten Vorstellungen über den Mechanismus des viskosen Fließens.

3. *Diskussion der Versuchsergebnisse an Acronal 4F*

Die in IV/2 diskutierten Versuchsergebnisse an Polystyrol LG umfassen den Konzentrationsbereich von 36 bis 52 %. Da Polystyrol selbst eine feste Substanz ist, war es nicht möglich, die Untersuchungen bis zu einer Konzentration von 100 % zu erstrecken, was aus theoretischen Gründen erwünscht gewesen wäre. Bei Acronal 4F war diese Möglichkeit jedoch gegeben. Erschwerend war allerdings, daß Acronal sich nur bis zu einem Zusatz von 20 % einwandfrei mit Toluol mischen ließ.

In Abb. 19 ist die Größe der Fließeinheiten über der Konzentration aufgetragen. Es ergibt sich eine starke Abnahme mit der Konzentration. Die Annahme, daß eine Fließeinheit nur aus einem Molekül mit der zugehörigen Flüssigkeitshülle besteht, kann, wie beim Polystyrol, diese starke Abnahme nicht erklären. Man muß daher annehmen, daß sich auch beim Acronal bei geringen Konzentrationen Komplexe von Molekülen bilden. Die $\lambda_2\lambda_3\lambda$-Kurven haben eine horizontale Tangente, die hier bei einer Konzentration von 100 % liegt. Ob die in IV/2/A für das Polystyrol gezogenen Schlüsse aus der Existenz einer solchen horizontalen Tangente auch auf Acronal übertragen werden können, erscheint bei dem verwickelten und nicht exakt angebbaren Aufbau des Acronals (= Mischpolymerisat auf Acrylsäurebutylestergrundlage) sehr zweifelhaft.

Der in Abb. 20 dargestellte Verlauf der Aktivierungsenergie entspricht dem des Polystyrols. Bemerkenswert ist, daß die Aktivierungsenergie ε_0 zunächst fast konzentrationsunabhängig ist, von etwa

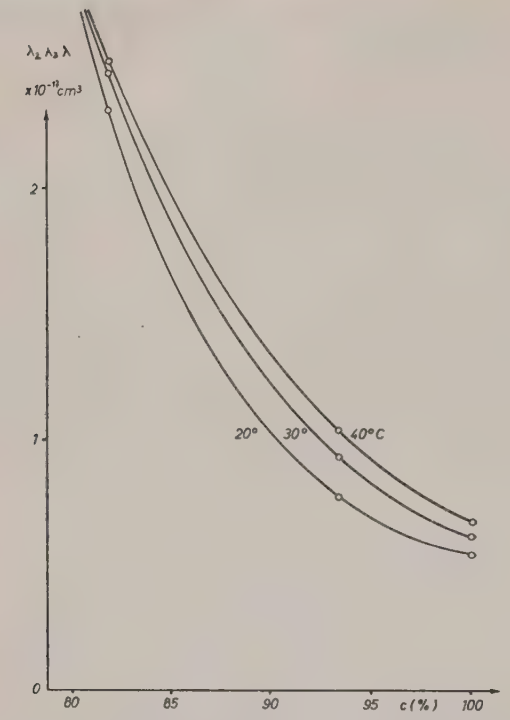


Abb. 19. Acronal 4F in Toluol. Größe der Fließeinheiten in Abhängigkeit von der Konzentration c

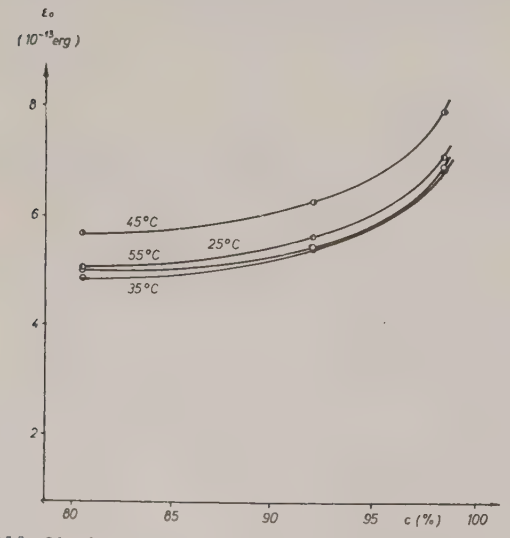


Abb. 20. Acronal 4F in Toluol. Aktivierungsenergie ε_0 in Abhängigkeit von der Konzentration c

$c = 90\%$ an aber steil ansteigt, was den Schluß zuläßt, daß in dem Bereich von $c = 90$ bis 100% eine sehr starke Wechselwirkung der Acronalmoleküle besteht.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird aufbauend auf den Vorstellungen Prandtls und Eyrings eine neue Ableitung der sinh-Formel für das hochviskose Fließen gegeben, die auf rein mechanisch-statistischem Wege durchgeführt werden kann.

Die entwickelte Theorie wird sodann experimentell nachgeprüft, wobei sich auf Grund der Untersuchungen an Polystyrol LG und Acronal 4F Aussagen machen lassen über die Größe der Fließeinheiten, die Größe des Polystyrolmoleküls, die Komplexbildung in der Lösung, die Aktivierungsenergie und die Zahl der Fehlstellen.

Die vorliegende Arbeit entstand im Institut für Mechanik an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule in Aachen. Seinem Leiter, Herrn Prof. Dr. F. Schultz-Grunow, möchte ich auch an dieser Stelle für die Anregungen und vielfache Unterstützung bei ihrer Durchführung herzlich danken.

Literatur

1) Schultz-Grunow und Weymann, Kolloid-Z. **131**, 61 (1953).

2) Prandtl, L., Z. angew. Math. Mechan. **8**, 85 (1928).

3a) Eyring, H., J. Chem. Phys. **4**, 283 (1936).

3b) Tobolsky, Powell und Eyring, Elastic-viscous Properties of Matter. In: The Chemistry of large Molecules (New York 1943).

3c) Gladstone, Laidler und Eyring, The Theory of Rate Processes (New York 1941).

4) Joos-Kaluza, Höhere Mathematik für den Praktiker (Leipzig 1952).

5) Benoit, A., J. Chim. Phys. **47**, 655 (1950).

6) Peterlin, Viskosität und Form. In: Stuart, die Physik der Hochpolymeren II (Berlin, Göttingen. Heidelberg 1953).

7) Schremp, Ferry and Evans, J. appl. Phys. **22**, 711 (1951).

Wissenschaftliche Kurzberichte

urz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität.*** *Erscheinungstermin ca. innerhalb 2 – 6 Wochen nach Einreichung. erantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 'aschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnung mit Beschriftung in weichem Blei. Sonder- uckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof. F. H.* ***Müller,*** *Marburg/L., Calvinstraße 14.*

Herausgeber und Verlag

Aus dem Zentrallaboratorium der Siemens und Halske AG., Karlsruhe

Über eine Begründung des Zusammenhanges von Real- und Imaginärteil der komplexen Dielektrizitätskonstanten

Von H. Eisenlohr

(Eingegangen am 25. Juni 1954)

Real- und Imaginärteil der komplexen Dielektrizitätskonstanten (DK)

$$\varepsilon = \varepsilon' - \mathrm{i}\,\varepsilon'' \qquad [1]$$

ind bekanntlich nicht voneinander unabängig (1): Ist ε' als Funktion der Frequenz egeben, so läßt sich daraus der Frequenzerlauf von ε'' berechnen. Bei der Ableitung ieses Zusammenhanges wird häufig von peziellen physikalischen Mechanismen ausegangen (1), was die Allgemeingültigkeit es Ergebnisses beeinträchtigen muß.

R. D. Spence hat auf Grund weniger, infacher Axiome eine einheitliche Theorie er Relaxationserscheinungen gegeben (2). Zweck der vorliegenden Notiz ist es, mit Hilfe der Spenceschen Grundannahmen ie Kramers-Kronigschen Relatioen zwischen ε' und ε'' auf einem in der nter (2) zitierten Arbeit nicht enthaltenen nd vielleicht noch etwas einfacher erscheinenden, jedenfalls aber anderen Weg, bzuleiten. Wir gehen aus von dem Ausdruck [1] der komplexen DK; hierin rscheint ε zunächst als Funktion der eellen Frequenzvariabeln ω':

$$\varepsilon(\omega') = \varepsilon'(\omega') - \mathrm{i}\,\varepsilon''(\omega'). \qquad [2]$$

Diese zunächst nur auf der positiv reellen Achse definierte Funktion sei durch Einführung einer komplexen Frequenzvariablen

$$\omega = \omega' + \mathrm{i}\omega'' \qquad [3]$$

ormal analytisch fortgesetzt.

Real- und Imaginärteil der so erweiterten DK müssen dann im Regularitätsbeeich den Cauchy-Riemannschen Differentialgleichungen genügen.

Wir schreiben:

$$\bar{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon'(\omega', \omega'') - \mathrm{i}\,\varepsilon''(\omega', \omega'') \qquad [4]$$

nd bemerken, daß $\varepsilon'(\omega'\,\omega'')$ und $\varepsilon'(\omega', \omega'')$ eelle Funktionen ihres Arguments sind.

Die Cauchy-Riemannschen Differentialgleichungen verlangen:

$$\frac{\partial \varepsilon'(\omega', \omega'')}{\partial \omega'} = -\frac{\partial \varepsilon''(\omega', \omega'')}{\partial \omega''} \qquad [5]$$

und

$$\frac{\partial \varepsilon'(\omega', \omega'')}{\partial \omega''} = \frac{\partial \varepsilon''(\omega', \omega'')}{\partial \omega'}. \qquad [6]$$

Indem wir uns auf lineare Systeme beschränken, fordern wir jetzt wie Spence (2):

I. Eine reelle Spannungsfunktion (z. B. Feldstärke) soll eine reelle Verzerrung (dielektrische Verschiebung) zur Folge haben.

Wie Spence schon zeigt, führt diese Forderung auf die Bedingung:

$$\bar{\varepsilon}^*(\omega) = \bar{\varepsilon}(-\omega^*), \qquad [8],$$

d. h.:

$$\varepsilon'(\omega', \omega'') = \varepsilon'(-\omega', \omega'')$$

und

$$\varepsilon''(\omega', \omega'') = -\varepsilon''(-\omega', \omega''). \qquad [7]$$

Der Realteil ε' wird also eine gerade, ε'' eine ungerade Funktion in ω'. Dies legt den folgenden Entwicklungsansatz nahe:

$$\varepsilon'(\omega', \omega'') - \varepsilon_\infty = \int_0^\infty \alpha(t, \omega'') \cos \omega' t\, dt \qquad [9]$$

$$\varepsilon''(\omega', \omega'') = \int_0^\infty \beta(t, \omega'') \sin \omega' t\, dt. \qquad [10]$$

Trägt man diese Ausdrücke in die Cauchy-Riemannschen Differentialgleichungen [5] und [6] ein, so führt dies auf folgende Bedingungen für die Entwicklungskoeffizienten α und β:

$$\alpha(t, \omega'') \cdot t = \frac{\partial \beta(t, \omega'')}{\partial \omega''}$$

und

$$\beta(t, \omega'') \cdot t = \frac{\partial \alpha(t, \omega'')}{\partial \omega''}.$$

Die Lösungen dieser simultanen partiellen Differentialgleichungen sind:

$$\alpha(t, \omega'') = \varphi(t)\, e^{\omega'' t} + \psi(t)\, e^{-\omega'' t} \qquad [11]$$

und

$$\beta(t, \omega'') = \varphi(t)\, e^{\omega'' t} - \psi(t)\, e^{-\omega'' t}. \qquad [12]$$

Ein weiteres, auch schon von Spence verwendetes, allgemeines Axiom ist:

II. Das Ansprechen eines linearen Systems muß der Ursache zeitlich folgen.

Spence folgerte hieraus, daß keine Singularitäten von $\bar{\varepsilon}(\omega)$ in der negativ-imaginären Halbebene liegen dürfen. Wir haben also $\psi(t) = 0$ zu verlangen. Somit folgt (3)

$$\varepsilon'(\omega', \omega'') - \varepsilon_\infty = \int_0^\infty \varphi(t)\, e^{\omega'' t} \cos \omega' t\, dt \qquad [13]$$

und

$$\varepsilon''(\omega', \omega'') = \int_0^\infty \varphi(t)\, e^{\omega'' t} \sin \omega' t\, dt. \qquad [14]$$

Für $\omega'' = 0$ ergeben sich damit die bekannten Darstellungen von ε' und ε'' aus der Nachwirkungsfunktion (1). Die mathematisch nicht ganz simple Elimination von $\varphi(t)$, vgl. (1), führt nach einem Grenzübergang auf die gewünschten Beziehungen:

$$\varepsilon'(\omega') - \varepsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \varepsilon''(x) \frac{x}{x^2 - \omega'^2} dx \qquad [15]$$

$$\varepsilon''(\omega') = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \varepsilon'(x) \frac{\omega'}{\omega'^2 - x^2} dx\,. \qquad [16]$$

Beide Integrale sind Cauchysche Hauptwerte.

Herrn Kaden danke ich für den Hinweis, daß die Formeln [15] und [16] bei entsprechender Umdeutung der auftretenden Größen ε' und ε'' auch in der Übertragungstheorie (4) eine Rolle spielen. Der Begriff der komplexen Frequenz wird in der Übertragungstheorie bekanntlich schon lange mit Vorteil verwendet.

Literatur

1) Siehe z. B. H. Fröhlich, Theory of Dielectrics (Oxford 1949).

2) Hiedemann, E. und R. D. Spence, Z. Phys. **133**, 109 (1952).

3) Zusatzbedingung: $\varphi(t)$ muß natürlich für große t hinreichend stark verschwinden, damit die Fourier-Integrale konvergieren.

4) vgl. H. Bode, Network Analysis and Feedback Amplifier Design. (Philadelphia 1945).

Tagungsberichte

Aus dem Landmaschineninstitut der Universität Göttingen (Direktor Prof. Dr. K. Gallwitz)

Bericht über die Staubtagung in Bad Kissingen, 22. u. 23. 4. 1954

Von Joh. Ludw. v. Eichborn

(Eingegangen am 28. April 1954)

Die diesjährige Haupttagung des Fachausschusses für Staubtechnik des Vereins Deutscher Ingenieure (VdI) stand unter dem Zeichen von drei Themengruppen: 1. **Rauchströmungen und Staubverteilungen aus Schloten,** 2. **Teilchengrößenverteilungs- und Konzentrationsmessung von Feststoffstäuben,** 3. **Oberflächenreaktionen und -verbindungen von Kieselsäure- und Silikatstäuben.** Namentlich die dritte Gruppe steht in enger Beziehung zur Grenzflächenforschung und Kolloidik. Es ist sehr zu begrüßen, daß dies noch wenig durchforschte Feld von in Natur und Technik wichtigen Erscheinungen durch die weitsichtige Zusammenfassung entfernter Anwendungsgesichtspunkte vom Ausschuß und seinem Obmann (R. Meldau) den Kreisen der Staubtechnik und angewandten Kolloid- und Grenzflächenkunde nahegebracht wurde.

Stand hier mehr die Oberflächenchemie im Mittelpunkt, so befaßte sich ein weiterer Vortrag insbesondere mit der Oberflächenphysik im Rahmen der Pulvermetallurgie. Außerdem berichtete F. J Fontein-Heerlen (Holland) über Stand der Entwicklung und Anwendung von Hydrozyklonen als Klassierapparaten von staub- und kolloidförmigen Material nach Größe und Wichte in flüssigem Medium, an deren Entwicklung er maßgebend beteiligt ist. Über die staubtechnologischen Begriffsbestimmungen, die von einem Unterausschuß erarbeitet worden sind, trug W. Gründer-Berlin vor und A. Lämmert-Bonn über die Ordnungsgrundsätze des staubtechnisch wichtigen Schrifttums anhand der Erfahrungen im Referatenanteil der von ihm redigierten Schriftenreihe „Staub".

M. Diem-Karlsruhe **(Die Staubverteilung aus Schloten nach Messungen im Gelände)** hat eine einfache, im großem Ausmaß anwendbare Methode der Staubniederschlagsmessung im Gelände entwickelt. Als Träger einer Haftmasse dienten Aluminiumfolien, deren Gewichtszunahme nach 1 bis 4-tägiger Aussetzung ermittelt wurde. Theoretische meteorologische Überlegungen über die Abhängigkeit der Staubverteilung von der Windrichtung, die auf Sutton zurückgehen, wurden weitgehend bestätigt. R. Ibing-Hannover **(Rauchströmung aus Schloten verschiedener Höhe in ebenem Gelände)** führte im Windkanal des Instituts für Mechanik der Techn. Hochsch. (Dir. Prof. Dr. O. Flachsbarth) Modellversuche über die Windstromverhältnisse um ein Kraftwerk mit Schloten aus. Insbesondere interessierte der Verlauf der Grenze zwischen gestörter und ungestörter Luftströmung in der näheren Umgebung, weil eine günstige Abführung der

auchgase nur möglich ist, wenn der Rauchaus-
itt aus dem Schlot in gesunder Strömung erfolgt.
a. wurde auch der Einfluß des Verhältnisses von
indgeschwindigkeit und Rauchaustrittgeschwindig-
it bei verschiedenen Schlothöhen studiert.

B. Braukmann-Bochum **(Die Kornkennlinie
r Flugasche des Kraftwerkes Fortuna I)** berichtete
n den seit einigen Jahren im Gange befindlichen
emeinschaftsuntersuchungen 13 ver-
hiedener Laboratorien am Beispiel einer Staub-
rte mit dem Ziel der Verbesserung der Richtlinien
r die Bestimmung der Korngrößenverteilung. In-
lge erheblicher Streuung der ersten Ergebnisse
ußte nach besonderen Vereinbarungen eine zweite
ersuchsreihe durchgeführt werden. Windsich-
ngs- und Flüssigkeitssedimentationsanalyse-Ver-
hren standen in Konkurrenz. Der erzielten Durch-
hnittskurve aus allen Sichtungen kommt am näch-
en die mit dem neu entwickelten Bahcowindsichter
fundene Kornkennlinie. Vor Festlegung neuer
chtlinien werden noch weitere systematische Ge-
einschaftsuntersuchungen erfolgen. K. Guth-
ann-Düsseldorf und H. Blohm-Frankfurt/M.
richteten über **normfähige Meßgeräte zur Staub-
haltsermittlung in Industriegasen.** Sie betrifft so-
ohl Frisch- und Heißgase vor ihrer Verwertung
ie Abgase vor ihrem Austritt ins Freie, die zur
ermeidung schädlichen oder Wiedergewinnung
ertvollen Staubes gereinigt werden sollen. Ein
lein-Staubmeßgerät mit einer Leistung von 10
orm-m³/h und ein Groß-Staubmeßgerät mit einer
eistung von 100 Norm-m³/h liegen vor. Das erstere
sonders handliche Gerät (365 mm Länge, 160 mm
) der Wärmestelle Düsseldorf ist für Gehalte über
gramm/Nm³ mit Filtersack aus Baumwolle oder
asfaser, unter 1 gramm/Nm³ mit Papierfilter aus-
rüstet, wobei glühbarer Staub, nach getrennter
rmittlung des Glühverlustes, durch Veraschung des
ilterpapieres bis herunter zu Gehalten von nur
mg/Nm³ nachweisbar ist. Aus strömenden Gasen
t nach Ansicht von Guthmann erst bei höheren
aubgehalten als etwa 3 g/Nm³ auf die genaue
bereinstimmung von Absauggeschwindigkeit und
aubgasströmungsgeschwindigkeit bei der Probe-
hme Wert zu legen. (Nach Ansicht des Ref. käme
hier wesentlich auf Angaben über die Teilchen-
hlkonzentration und Teilchenmassenverteilung
der wenigstens mittlere Teilchenmasse an, über
elche die bloße Angabe der Gewichtskonzentration
chts aussagt).

F. Benesovsky-Reutte/Tirol **(Die Bedeutung
r Korngestalt und Korngröße für die Pulvermetal-
rgie)** hob hervor, daß abgesehen von der chemi-
hen Zusammensetzung physikalische Eigenschaf-
n wie Kornform, mittlere Korngröße und Korn-
ößenverteilung entscheidenden Einfluß auf Ver-
rbeitung und Eigenschaften der Sinterprodukte
itten. So ergeben kugelige Pulver schlechtere Fe-
igkeit. Die Kornform hat auch auf die Verdicht-
arkeit Einfluß. Vor allem aber ist die an sich
ekannte Erscheinung hervorgetreten, daß mono-
isperse Körnungen eine weniger dichte Raum-
füllung beim Pressen ermöglichen als polydisperse
emische. Mit abnehmender mittlerer Korngröße
mmt zwar die Festigkeit zu, aber auch der bei der
nterung stattfindende Schwund, der in den Fällen
nerwünscht ist, in denen Preßlinge bereits eine
aßhaltige Form erhalten. Besonderheiten bietet
e Sinterung von Metallgemisch- und legierungs-
ulvern mit Auftreten flüssiger Phasen.

Zur dritten Hauptthemengruppe, deren Arbeiten zwar wesentlich durch die Silikoseforschung angeregt sein mochten, betonte R. Meldau einleitend, daß das **In-Lösung-Gehen und Ausscheiden von SiO_2-Verbindungen** und diese den Quarzkristall konstituierende SiO_2-Gruppe als Körperbaustein nicht nur in der Geschichte der Erde und ihrer Lebewesen, sondern auch in der Technik eine Rolle von nicht zu unterschätzender allgemeiner Bedeutung spielt. Was die kompakten, räumlichen Verbindungen betrifft, so hat die Kunststoffchemie in den Siliconen ja schon eine ganze Stoffklasse mit sonst unbekannten, den Physiker und Werkstoffkundler verblüffenden physikalischen Eigenschaften geschaffen. Ein Vortrag hierüber hätte das beabsichtigte Gesamtbild verdeutlicht und davon ausgehen können, daß die organischen Oberflächen-Kieselsäureverbindungen (L. Holzapfel)[1]) in Deutschland schon frühzeitig zur Siliconforschung anregten, bevor die amerikanische Technik nach dem Kriege die Entwicklung bei uns beschleunigte.

E. Quinot-Douai (Frankreich) **(Die Reaktivität des gemahlenen Quarzkristalls)** ging bei seinen Untersuchungen von den physikalischen Unterschieden (elektrophoretisches, optisches Verhalten) zwischen wässrigen Quarz- und Kieselgursuspensionen aus. Das Licht- (einschließlich UV-)absorptionsspektrum von Kieselgursuspensionen ähnelt im Gegensatz zu dem reiner Quarzsuspensionen demjenigen von CO_2-haltigem Wasser. Einwirkungen von Erdalkalien und Aluminium erwiesen zudem charakteristische chemische Unterschiede. Der Vortragende gab eine Arbeitshypothese zur Erklärung aller beobachteten Erscheinungen auf der Basis der Anlagerungsmöglichkeit von COOH-Gruppen an bestimmten Trennstellen des Quarzgitters. Derart wird frischer Quarzbruch u. a. befähigt, oberflächlich wie eine Karbonsäure zu reagieren, insbesondere analog der Reaktion solcher Säuren mit Proteinen und speziell Aminosäuren. Der Vortragende erinnert an amerikanische Arbeiten (Shel, Smith, v. Ripper, Fleischer), welche die „Pseudonaturation" von Proteinen durch gemahlenen Quarz nach ähnlicher Hypothese erklärt haben. In CO_2-haltigem Wasser geht Quarz in eine kolloide, hydrophile Lösung, für deren Mizellen bestimmte Strukturvorstellungen entwickelt wurden[2]), über.

Auch A. Thaer-Essen **(Die Löslichkeit der Mineralien aus Stäuben des Kohlenbergbaues in physiologischen Lösungen)** wies auf die Neigung des SiO_2 hin, in wäßriger Lösung zu polymerisieren und ein „Gleichgewicht zwischen echtem und kolloidem Lösungszustand" auszubilden. Die gemahlene Quarzoberfläche weist nach ihm eine amorphe bzw. in der Fernordnung des Gitters gestörte Schicht auf, wie sie in der Metallkunde z. B. an polierten Oberflächen als Beilby-Schicht bekannt ist, mit erhöhter Anfangslöslichkeit. Unter „Löslichkeit" der Mineralien wollte der Vortragende genauer „Abbaumöglichkeit bestimmter Bausteine aus der Oberfläche" verstanden wissen. Er berichtete über eigene und Versuche von King und Mitarbeitern, durch welche die Aufnahmefähigkeit von physiologischer Ringerlösung für Bestandteile von Quarz, Kaolin, Serizit, Feldspat, Schwefelkies, Brandschieferarten (Kohle

[1]) Vgl. z. B. L. Holzapfel, W. Engel, P. Fahrländer Kolloid-Z. **115,** 137 (1949)

[2]) Vgl. E. Quinot u. C. Claeys, Revue Medicale Minière No. 23.

+ Tonschiefer), Tonschieferarten, Olivin gemessen wurde. Zwischen Verwitterungsvorgängen in der Natur und für Staublungenerkrankungen vermutlich wichtigen physiologischen Abbauvorgängen findet der Vortragende aus diesen Ergebnissen Zusammenhänge. Bemerkenswert ist der Einfluß organischer Lösungsgenossen, der in vielen Fällen u. a. besonders bei Aluminiumsilikat erhöhten Abbau bedingte. Hierzu verwies er auf Mitwirkung von Huminsäuren beim Abbau von Silikaten im Erdboden. Der Nachweis geringer Mengen von kolloid gelöster Kieselsäure erforderte die Entwicklung besonderer Methodik (licht- und elektronenoptisch). Die organischen Lösungsgenossen beeinflußten den Abbau nachweisbar durch Adsorption aus der Lösung, die durch Zusatz organischer Lösungsmittel nicht mehr reversibel war, im Fall des Aluminiums außerdem durch direkte Aluminiumanlagerung innerhalb der Lösung.

Brigitte Jahn-Hamburg **(Die Aufnahme von Kieselsäure durch niedere Tiere und Pflanzen)** brachte eine Zusammenfassung über biologische Lösungs- und Wiederausscheidungsvorgänge von Kieselsäurederivaten in Form organischer SiO_2-Verbindungen, zum Teil in Zusammenhang mit eigenen morphologischen Untersuchungen im Laboratorium für Staubtechnik von Dr. R. Meldau. Die systematische Erforschung steht noch in den Anfängen. Hinsichtlich des Aggregatzustandes gibt es alle Übergänge von rein flüssig über Sol- und Gel-Zustände zu unlöslichen groben Pulvern, sowie von flüssiger über glasige zu kristalliner Ordnung. Ein klassisches Beispiel sind die Diatomeen-Algen. Die durch Freie Energie-Unterschiede kennzeichenbare Tendenz der Ausbildung kristalliner Modifikationen aus glasig-amorphen spielt vermutlich bei dem Aufbau der berühmten Kieselsäurepanzer (Kieselgur) in Wechselwirkung zwischen Protoplasmaflüssigkeit und Oberfläche fester Kieselsäureverbindungen eine entscheidende Rolle unter Mitwirkung geeigneter Fermente.

In der Diskussion zu dieser kolloidwissenschaftlich interessierenden Themengruppe meldeten sich entgegen dem Wunsch des Diskussionsleiters (R. Meldau), welcher die besondere Stellungnahme der Silikoseforschung zu den vorgetragenen Arbeiten gar nicht angetastet, dafür ihre allgemein staubtechnische Bedeutung hervorgehoben wissen wollte, vorwiegend Bedenken von Silikose-Spezialisten gegenüber etwaigen zu weitgehenden Schlußfolgerungen für das Silikose-Problem. J. J. v. Eichborn wies anknüpfend an die mehrfach angeschnittene Bedeutung von organischen SiO$_2$-Oberflächenverbindungen auf die eigenartigen großenteils unveröffentlichten Erscheinungen an feinsten Kieselsäuresuspensionen verschiedener Herkunft nach W. Groothoff, Wiesbaden[3]) hin. Diese hatte in Abhängigkeit von meteorologischen Bedingungen einen Wechsel sowohl im Sedimentations- wie im Koagulationsverhalten beobachtet. Der Reverglich hiermit die ebenfalls von meteorologischen Bedingungen abhängige Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen gasförmigen und in Oberflächenverbindungen an Aerosolpartikel gebundenem „kolloidem“ CO_2 in der freien Atmosphäre nach J. Kunz, G. Ortner, G. Stetter, G. Wagner u. a.[4]). Nach einer in der Diskussion zu dem Effekt des Lichteinflusses auf die Sedimentationsgeschwindigkeit von organische Verbindungen enthaltenden Rauch und Nebel entwickelten Hypothese von G. Stetter[5]) ist bei solchen äußeren physikalischen Einflüssen auf Suspensionen die etwaige Reversibilität organischer Oberflächenverbindungen an den Partikeln unter physikalischen Umweltbedingungen zu bedenken. Vom kolloid- und staubkundlichen Interesse bietet sich hier noch ein weites Forschungsfeld.

Die Vorträge erscheinen teils in der Schriftenreihe „Staub“, teils in anderen Zeitschriften und werden wie üblich als Sonderdrucke in einem „Tagungsbericht“ gesammelt vom Fachausschuß Staubtechnik des VdI den Teilnehmern der nächsten Tagung zur Verfügung gestellt. Auskünfte über die Geschäftsstelle des VdI.

---

[3]) W. Groothoff, Hippokrates **20,** 649 (1949).

[4]) Vgl. z. B. G. Wagner, Z. Aerosolforschung u. -Therapie **2,** 422 (1953).

[5]) Vgl. 2. Tagung Arbeitsgemeinschaft Schwebstofftechnik, Mainz 1953 Bericht Kolloid-Z. **133,** 13 (1953) und J. L. v. Eichborn, Kolloid-Z. **135,** 4 (1954), Z. Aerosolforsch. u. -Therapie (1954) i. Druck.

Referate

IV. Grenzflächenforschung

a) Adsorption, Chromatographie

Gyani, B. P.-Chem. Labor. Science Coll., Patna 5 (Indien), **Sorption von Wasser- und Toluol-Dämpfen an Bentonit. Hysteresis und Wärme- und Entropie-Änderungen,** (J. Indian Chem. Soc. **31,** 1954). (4 S.)

Vf. findet an Kaschmir-Bentonit mit früher beschriebener Apparatur (J. Indian Chem. Soc. **26** (1949) 308) auffallende Hysterese der Adsorption-Desorption von H_2O-Dampf und Abnahme der mittleren isosterischen Sorptionswärme und -entropie mit der je Masseneinheit des Adsorbens sorbierten H_2O-Masse. Die Form dieser Isothermen ist vom sigmoiden Typ, soweit der Druck variiert wurde (bis ca. 15 Torr). Im Gegensatz hierzu zeigten Toluol-Desorptionsisothermen Sättigungsscharakter. Adsorption von Toluoldampf erfolgte zu langsam, um brauchbare Isothermen zu erhalten. Auch die Gleichgewichtseinstellung mit H_2O-Dampf erforderte jeweils ca. 2 h. Vor der Aufnahme der Isotherme wurden die Bentonitpulverprobe jeweils bis 10^{-4} Torr evakuiert, bei 100° C und dann mit dem betreffenden Dampf gesättigt und erneut evakuiert. Mit H_2O quoll das Pulver und verkrustete, die Probe zerfiel mit der Wiederevakuierung nicht wieder zu Pulver.

Die Toluol-Desorptionsisotherme (bei 0° C) lag nach der zweiten Sättigung mit Toluoldampf merklich oberhalb derjenigen nach erster Sättigung, im Anschluß an zweistündige Evakuierung nach den H_2O-Dampfladungen.

Die isosterischen molaren Wärme- und Entropieänderungen L bzw. bei verschiedenen Masse H_2O-Adsorptum wurden aus den 6 Isothermen: 0,2 und 35° C für die Bereiche 0 ... 20° C und 20 ... 35° C errechnet. Für Desorption im Bereich 0 ...

° C ergaben sich monoton fallende, für Adsorp- n in W-form fallende Werte (in den Hauptteilen r Kurve unterhalb der Werte für Desorption), für sorption und Adsorption im Bereich 20 ... 35° C onoton fallende Werte (Adsorption-Kurve unter- lb) mit Zunahme der spezif. Adsorptummasse.

Zur Diskussion dieser Ergebnisse verweist Vf. rauf, daß zur Erklärung der durchweg gespalte- n, gut reproduzierbaren Sorptionsisothermen in- lge der molekularen Größenordnung der Poren- rchmesser von Bentonit die Theorie der Kapillar- ndensation nicht anwendbar sei; daß ferner die r Erklärung der an Cellulose gefundenen Sorp- nshysterese gegebene Annahme, die Anzahl ad- rbierender Stellen würde mit der Wasseraufnahme rmehrt (J. Textile Inst. **15** (1924) T 140, **20** (1929) 125, J. Phys. Chem. **34** (1930) 1165), eine gleich- eibende molare Sorptionswärme voraussetzen üßte. Aus den Entropie-Adsorptummasse-Kurven hließt Vf., daß die Beweglichkeit der sorbierten oleküle, etwa auch in Hinsicht auf Drehbarkeit ark eingeschränkt sei, und zwar im Verlauf der esorption stärker als im Verlauf der Adsorption. aher wäre die Sorptionshysterese vermutlich auf r Grundlage von Orientierungseffekten zu erklä- n. Isosterische Sorptionswärme- und -entropieab- ingigkeiten von der Adsorptummenge, wie hier ge- nden, sind ziemlich häufig, aber in bestehenden orptionstheorieen vermutlich noch nicht genügend erücksichtigt.

v. Eichborn (Göttingen)

b) Oberflächeneigenschaften

de Bruyn, P. L., J. Th. Overbeek und R. chuhmann-Massachusetts, Inst. of Techn., Ut- echt, Niederl., Lafayette, Ind., **Flotation und die ibbs'sche Adsorptionsgleichung.** (Min. Engg. **6,** 19, 1954). (5 S.)

Aus dem Versuch, eine mathematische Beziehung erzustellen zwischen der Gleichung von Young, ie die Beziehungen der drei möglichen Oberflächen- pannungen im System fest/flüssig/Luft regelt und er Gibbs'schen Adsorptionsgleichung, die die Be- ehungen zwischen Oberflächenspannung und Ad- orption behandelt, ergab sich, daß bei Flotations- ystemen sowohl der Kollektor als auch der Drücker ie Oberflächenspannung zwischen Mineral und Vasser und zwischen Mineral und Luft erniedri- en. Flotation oder Nichtflotation sind abhängig on der Existenz einer Differenz zwischen Samm- ung und Drückung, d. h. davon, ob das zugefügte eagens mehr zur Adsorption an die Grenzfläche Mineral-Luft oder Mineral-Wasser neigt. Maßge- end für Flotation oder Nichtflotation ist also die Differenz der Adsorptionsdichten. Aus der Kombi- ation der Gibbs'schen und der Young'schen leichung ergibt sich weiter, daß bei den aktuellen lotationsproblemen den Vorgängen an der Grenz- läche Mineral/Luft die größere Bedeutung zukommt.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

VIII. Faden- und Folienforschung

a) Allgemeines

Schurz, J.-New York, **Lösungen von Seide in Phosphorsäure.** (Melliand Textilber. **35,** 607, 1954). 3 S.)

Während der Auflösung von Naturseide in kon- entrierter Phosphorsäure zerfällt die Seide in gleichmäßige Stückchen von etwa 0.1 mm Länge. Es wird die Änderung der Viskosität sowie des UV-Absorptionsspektrums (ohne Tyndallkorrektur) solcher Lösungen gemessen, sowie Röntgendiagramm und Doppelbrechung der aus solchen Lösungen regenerierten Fasern ermittelt. Aus wäßrigen Lösungen erhaltene Filme wiesen keine Doppelbrechung auf und besaßen ein amorphes Röntgendiagramm. Aus der Viskositätsabnahme wird auf eine Abnahme des Molekulargewichts entsprechend einer Reaktion erster Ordnung geschlossen.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Berry, W. R.-Enka-North Carolina, **Eine neue Methode zur Unterscheidung von Mantel und Kern bei Fasern aus regenerierter Zellulose.** (Text. Res. J. **24,** 397, 1954). (2½ S.)

Die Anfärbung des Faser-Kerns von Hydratzellulosefasern (in Faserschnitten) geschieht mit Solophenyl Fast Blue Green BL ((Solophenyl-echtblaugrün BL, Geigy). Um dagegen den Faser-Mantel anzufärben, muß zunächst eine Anfärbung mit dem soeben genannten Farbstoff und anschließend eine (partielle) Auswaschung mit Wasser vorgenommen werden. Erst dann wird mittels Aniline Gentian Violett (Anilingentianaviolett) ausgefärbt. Es wird angenommen, daß das im Faser-Kern besonders fest gebundene Solophenylechtblaugrün den Zutritt von Gentianaviolett zum Faserkern verhindert.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

b) Faser- und Fadenzustand

Burte, H. M.-Princeton, N. J., **Die Feststellung von Umwandlungen in tierischen Fasern. II. Spannungs-Erholung bei 65% relativer Luftfeuchtigkeit.** (Text. Res. J. **24,** 414, 1954). (9 S.)

Unter Verwendung des Instron-Meßkopfes, bei dem die eine Klemmbacke eine feste Lage hat und welcher bei gleichmäßig wachsender Länge zu messen gestattet, wird die bleibende Längung tierischer Fasern sofort nach einer Streckung (und Entspannung) um 15% sowie nach einer bestimmten Erholungszeit gemessen. Während bei Wollfasern geringe Streuungen von Faser zu Faser auftreten, wenn die Fasern einheitlicher Herkunft sind, muß bei den andern Faserarten die Wahrscheinlichkeitsrechnung herangezogen werden, um zu verläßlichen Schlußfolgerungen zu gelangen.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Burte, H. M.-Princeton, NJ., **Die Feststellung von Umwandlungen in tierischen Fasern. III. Spannungs-Erholung in Wasser.** (Text. Res. J. **24,** 423, 1954). (2½ S.)

Vgl. vorstehendes Ref. Die dort vorgenommenen Untersuchungen mit besonderem Erfolg auf Wasser als Medium ausgedehnt, wobei ein besonders gutes Erholungsvermögen, selbst nach starken chemischen Eingriffen, festgestellt wird.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

IX. Biologie und Physiologie

a) Pflanzen- und Tierstoffe und -Strukturen

Rees, A. L. G.-Melbourne, **Gerichtete Aggregation in kolloiden Systemen und die Bildung von Proteinfasern.** (J. Phys. Coll. Chem. **55,** 1340, 1951). (4 S.)

Das einfachste System, an welchem Orientierungseffekte gezeigt werden können, besteht aus einer einzelnen sphärischen Partikel und einer „Bipartikel", eines Paares eng benachbarter identischer Teilchen. Die Wechselwirkungskräfte können betrachtet

werden als vektorielle Summe der Wechselwirkungen der einzelnen Partikel mit jeder Komponente der Bipartikel. Die Bereiche gleicher potentieller Energie wurden berechnet einmal für ein System, in welchem ein Maximum potentieller Energie für die Wechselwirkung zweier Partikel vorkommt (stabile Suspension) und zweitens für ein solches System, in welchem das Anziehungspotential größer ist als das Abstoßungspotential (aggregierende Suspension). Die potentielle Energie läßt sich am besten als Funktion von Polarkoordinaten, R und ϑ, bezogen auf den Schwerpunkt der Bipartikel, darstellen. Bei Annäherung der reagierenden Partikel entlang der Achse ($\vartheta = 0°$) trifft sie auf eine kleinere Potentialschwelle als senkrecht zu ihr ($\vartheta = 90°$). Aus einer anfänglich stabilen Suspension mit verhältnismäßig geringer Aggregation werden deshalb bei einer Abnahme des Oberflächenpotentials infolge einer entsprechenden Änderung der Elektrolytkonzentration oder des p_H oder bei einer Erhöhung der thermischen Energie der Teilchen selbst bevorzugt lineare Aggregate gebildet. Sind die in Richtung $\vartheta = 90°$ wirkenden Anziehungskräfte vorherrschend, werden zwei- und dreidimensionale dichtgepackte Aggregate beobachtet. Als Beispiel einer Linearaggregation wird die Änderung des Aggregationszustandes von Insulin mit dem p_H-Wert angeführt, welches bei längerem Erhitzen in lineare Aggregate übergeht, sobald das Energiemaximum für $\vartheta = 0$ erreicht ist. Elektronenmikroskopisch ist nachgewiesen worden, daß auch Actin und Fibrinogen lineare Aggregate bilden. Es wird vermutet, daß natürliche Fasernproteine, wie z. B. Keratin in vivo durch Linearaggregation entstehen. Der Aggregationsprozeß verschiebt die Verteilung der Ionen zwischen der Doppelschicht und dem Dispersionsmedium, es können Potentialenergiekurven mit Maxima > 10 kT auftreten und so die Suspension in einer bestimmten Stufe der Aggregation stabilisieren. Es ist dadurch möglich, bei sorgfältig geleiteten Bedingungen Aggregate nahezu konstanter Gestalt und Größe zu erhalten. Für den Ablauf einer Aggregation wird ein Mechanismus in fünf Stufen angegeben.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Graßmann, W., H. Hörmann und H. Endres-Regensburg, **Eine Verbesserung der Bestimmung von Aminosäuren am Carboxylende von Peptiden durch Reduktion der Carboxylgruppe.** (Chem. Ber. **86**, 1477, 1953). (6 S.)

Der Vorschlag von C. Formageot, zur Bestimmung carboxylendständiger Aminosäuren in Peptiden und Proteinen die endständigen Carboxylgruppen zu Carbinolgruppen zu reduzieren und die gebildetenAminoalkohole papierchromatographisch zu identifizieren, wird dahingehend modifiziert, daß die Carboxylendgruppen als Methylester mit Lithiumborhydrit reduziert und die nach saurer Hydrolyse erhaltenen Aminosäuren und Aminoalkohole in die entsprechenden Dinitrophenylverbindungen übergeführt werden. Die Dinitrophenyl-Aminoalkohole werden als Neutralkörper von den Dinitrophenyl-Aminosäuren praktisch quantitativ abgetrennt und papierchromatographisch, durch Misch-Schmelzpunkte und Absorptionsspektren identifiziert. Für die papierchromatographische Trennung der DNP-Aminoalkohole sind drei verschiedene Lösungsmittelgemische angegeben. Die Absorptionsspektren zeigen ein starkes Maximum bei 350 m µ und ein kleineres bei 260 m µ. Die Maxima sind gegenüber denjenigen der DNP-Aminosäuren, die bei 330 m µ bzw. 250 m µ liegen, etwas in den längerwellige Bereich verschoben. Um die Brauchbarkeit der Methode zu prüfen, wurden die Dipeptide Glycyl-glycin und Glycyl-d,l-phenylalanin der angegebenen Reaktionsfolge unterworfen. In beiden Fällen konnten die am Carboxylende stehenden Aminosäuren als DNP-Aminoalkohole in nahezu quantitativer Ausbeute rein gewonnen werden.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Beyersdorfer, K.-Mosbach (Baden), **Gegensetige Anziehung gleicher Strukturelemente bei Kollagen-Fibrillen und Trichocysten.** (Z. Naturforschg. **6** 57, 1951). (3½ S.)

Kollagen-Fibrillen sind aus Scheiben von größerem und kleinerem Durchmesser aufgebaut, die sich in periodischen Wechsel aneinanderreihen. An elektronenmikroskopischen Aufnahmen von Kollagen-Präparaten war aufgefallen, daß außer der parallelen Anordnung der Scheiben längs einer Fibrille auch eine Orientierung der Scheiben benachbarter Fibrillen besteht. Ebenso wie im Bindegewebe sind auch im eingetrockneten Brei von isolierten Kollagen-Fibrillen die Fasern so aneinandergelagert, daß jeweils gleiche Strukturelemente, also die dicken Stellen der Fibrillen, einander berühren. Die gleiche Ausrichtung wurde an Trichocysten verschiedener Paramaecium- und Frontonia-Arten beobachtet. Die gegenseitige Orientierung von Kollagen-Fibrillen und Trichocysten-Membranen wird auf die Anziehung gleicher Protein-Moleküle zurückgeführt.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

XIV. Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Gruner, E.-Mettlach/Saar, **Betrachtungen zur Theorie der Plastizität.** (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **31**, 135, 1954). (7 S.)

Aus dem Vergleich der plastischen Erscheinungen und der zu ihnen führenden Kräfte innerhalb verschiedener Systeme (Einkristalle, polykristallin-einphasig, amorph-einphasig, fest-flüssig) ergibt sich, daß ein Vergleich der resultierenden Plastizitäten eine Kritik des Plastizitätsbegriffes herausfordert. Es wird der Versuch gemacht, die plastischen Eigenschaften der Systeme fest-flüssig auf Grund einer statistischen Untersuchung an Oxyden, Salzen, Elementen auf einige wenige Ursachen zurückzuführen. Hierbei erweist sich eine Eigenschaft dominierend. Die Fähigkeit der festen Phase, eine über eine einfache Benetzung hinausgehende chemosorptive Bindung der flüssigen Phase einzugehen. Die hieraus resultierende Plastizität, mag sie im keramischen Sinne „gut" oder „schlecht" sein, ist die wahre Plastizität dieses Systems und unterliegt lediglich quantitativen Verschiebungen durch gewisse Stoffeigenschaften (Kristallform, Teilchengröße). Durch bestimmte Aktivatoren (Oberflächenadsorption) kann eine bedingte Plastizität hervorgerufen werden, während die Plastizität von hochviskosen, klebrigen Systemen meist nur vorgetäuscht ist. Da die Plastizität der Tone durch solche Einflüsse sehr stark beeinflußt wird, sind die Tone für diese Grundlagenforschung nur sehr wenig geeignet.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Neumann, R.-Halle/Saale, **Über die bodenphysikalischen Eigenschaften der mitteldeutschen Kaoline und ihre Beziehungen zu den Ursprungsgesteinen.** (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **31**, 156, 1954). (11 S.

Als einer der möglichen Faktoren, die für das Zu-andekommen der Plastizität verantwortlich ge-acht werden, gilt seit langem die Korngröße. Zwar eigt mit steigendem Wasseraufnahmevermögen der aoline (Enslin-Zahl) im allgemeinen auch die lastizität, aber zwischen Korngröße und Plastizi-t herrscht nicht immer die Beziehung, daß mit mehmendem Gehalt an Teilchen $< 2\ \mu$ auch die lastizität steigt. Die vorliegende Arbeit bringt eine ilweise Beantwortung dieser Frage insofern, als e Zusammenhänge zwischen der Plastizität der aoline und anderer bodenphysikalischer Eigen-haften und ihren Ursprungsgesteinen aufdeckt. ei körnig kristallinen, nur aus Quarz und Feld-at bestehenden Gesteinen liegen die Verhältnisse nigermaßen klar, weil der grobkörnige Quarz eim Schlämmprozeß fast vollständig entfernt ird. Bei fein- und feinstkristallinen Gesteinen ht aber der Quarz mit in die feinsten, die Plasti-tät beeinflussenden Fraktionen und erniedrigt die lastizität. Plastizitätsvermindernd wirken auch die bbauprodukte des Biotites und des Pyroxens hlorite), und auch die der Plagioklase. Dagegen eisen die Verwitterungsprodukte des Orthoklases e günstigsten bodenphysikalischen Eigenschaften, so auch der Plastizität, auf. Gesteine mit mikro-istalliner oder gar glasiger Struktur liefern als bbauprodukte teilweise Montmorillonit an Stelle n Kaolinit, und diese aufweitbaren Gitter bewir-n eine starke Steigerung der Plastizität in solchen aolinen. Struktur und Mineralbestand der Aus-ngsstoffe sind also von erheblichem Einfluß auf e bodenphysikalischen Eigenschaften der Kao-ne.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

XVII. Laboratoriumsverfahren

a) Methoden und Geräte

Brown, R. A., J. B. Shumaker jr., J. R. ann und J. G. Kirkwood-Pasadena (Califor-en), **Experimentelle Untersuchung der Transport-dingungen in dem Elektrophoresekonvektions-parat.** (J. Amer. chem. Soc. **73,** 4420, 1951). $^1/_2$ S.)

Die von Kirkwood entwickelte Theorie der berführung im Elektrophoresekanal in quasi-sta-närer Annäherung auf Grund von Gleichungen r Hydrodynamik und der Ionendiffusion unter m Einfluß eines elektrostatischen Feldes wird erprüft, indem der elektrophoretische Transport r vier Proteine Humancarboxyhaemoglobin, Rin-rserumalbumin, Ovalbumin und Pepsin in dem n Cann und Mitarbeitern vorgeschlagenen Elek-phoresekonvektionsgerät untersucht wird. Die hängigkeit der Transportzeit von der angelegten ldstärke, der elektrophoretischen Beweglichkeit, r Anfangskonzentration und dem transportierten nteil beweist die Richtigkeit und Brauchbarkeit r Theorie zur Bestimmung der für den Transport ner bestimmten Eiweißmenge erforderlichen Ver-chsdauer. Das Verhältnis von effektiver Feld-ärke zu angewandter Feldstärke muß in einem be-nderen Versuch ermittelt oder die theoretische ldstärke mit einem Sicherheitsfaktor von 2—4 ngesetzt werden.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

b) Analyse

Matouschek, F.-Zementfabrik Roche, Schweiz, **stimmung der SO_4-Ionen durch konduktome-sche Titration, unter besonderer Berücksichti-gung der Anwendung auf Zement und Klinker.** (Schweizer Arch. angew. Wiss. Techn. **20,** 97, 1954). (13 S.)

Nach einer Besprechung der verschiedenen Bestimmungsmethoden für SO_4-Ionen beschreibt Verf. die Entwicklung einer konduktometrischen Titration mit Ba-Acetat bzw. $BaCl_2$. Es zeigte sich, daß die Anwendung von $BaCl_2$ gewisse Vorteile bietet, weil hier geradlinige Reaktionskurven erhalten werden, was für die Auswertung von Vorteil ist, im Gegensatz zu gekrümmten Reaktionskurven bei Verwendung von Ba-Azetat. Für die Bestimmung des Sulfates im Zement muß dieser mit Ammoniumcarbonat umgekocht werden, so daß der Gips als Ammoniumsulfat zur Bestimmung gelangt. Die Werte sind gut reproduzierbar, liegen jedoch etwas tiefer als die der gravimetrischen Bestimmung als $BaSO_4$. Die Vorteile der Methode liegen insbesondere in der Zeitersparnis bei Serienanalysen.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Low, B. W. und F. M. Richards-Boston, **Die Verwendung der Gradientenröhre zur Bestimmung von Kristalldichten.** (J. Amer. chem. Soc. **74,** 1660, 1952). (6 S.)

Die von Linderstrom-Lang vorgeschlagene Gradientenröhre zur Bestimmung der Dichte von wäßrigen Lösungen wurde abgeändert, damit auch die Dichten fester Körper ermittelt werden können. Die Brauchbarkeit dieser modifizierten Röhre wurde mit einer Reihe von Aminosäuren, mit trockenem und feuchtem β-Lactoglobulin und lufttrockenem Insulin überprüft. Die gemessenen Werte stimmen mit denen aus der Literatur gut überein.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Kurtz, F. E.-Washington, **Chromatographie von Methylstearat, Methyloleat, Methyllinoleat und Methyllinolenat: Ein Entwurf für verbesserte chromatographische Trennungen.** (J. Amer. chem. Soc. **74,** 1902, 1952). ($7^1/_2$ S.)

Die chromatographische Trennung von C_{18}-Fettsäuremethylestern wird an Silicagel mit Petroläther vom Kp. 35—50° C vorgenommen. Jeweils zwei Ester trennen sich fast vollständig voneinander, wenn eine dritte Substanz mit mittlerer Adsorptionsfähigkeit z. B. Methylcapronat oder Methylmyristat hinzugefügt wird. Das Methylcapronat wird in fünffachem Überschuß zusammen mit den beiden Estern chromatographiert. Es genügt die doppelte Menge, wenn die Silicagelsäule mit einer 0,5%igen Lösung von Methylcapronat in Petroläther vorbehandelt wird. Beim Entwickeln desChromatogrammes schiebt sich Methylcapronat zwischen die beiden Ester, reichert sich am Ende der vorauswandernden Komponente an, vergrößert ihre Wanderungsgeschwindigkeit und ermöglicht dadurch eine rasche und vollständige Trennung der beiden Verbindungen. Bei der diesem Verfahren verwandten Trägerverdrängungschromatographie von Tiselius wird dieser Effekt nicht beobachtet. Die ermittelten Verteilungskoeffizienten stimmen mit den aus den Adsorptionsisothermen berechneten gut überein.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Harrington, W. F. und H. K. Schachman-Berkeley, **Analyse einer Konzentrationsanomalie beim Ultrazentrifugieren von Gemischen.** (J. Amer. chem. Soc. **75,** 3533, 1953). (6 S.)

Bei der Bestimung der Konzentration makromolekularer Komponenten in einem Gemisch mit Hilfe der Ultrazentrifuge wurde beobachtet, daß die langsamer sedimentierende Komponente eine zu hohe

Konzentration aufwies. Es werden deshalb Gemische bekannter Konzentration von Tabakmosaikvirus und Tabak-bushy-stunt-Virus, Tabakmosaikvirus und einem daraus durch Behandlung mit Natriumdodecylsulfat erhaltenen Abbauprodukt, Rinderplasmaalbumin und Rinderplasmafibrinogen sowie Rinderplasmafibrinogen und β-Lactoglobulin untersucht. Die Größe der Anomalien hängt von der relativen Größe der Sedimentationskonstanten der Komponenten ab. Es wird gezeigt, daß eine Voraussage der Größe des Phänomens bei Kenntnis der physikalischen Eigenschaften der schnellen Komponente gemacht werden kann. Das Auftreten von Konvektionsströmungen während der Ultrazentrifugierung der Mischungen wird vermutet.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Wagner, A.-Hannover, **Über die quantitative Auswertung von Papierchromatogrammen** (Dtsch. tierärztl. Wschr. **60,** 272, 1953). (3 S.)

Es wurde ein Photometer entwickelt, welches die Farbintensität der Ninhydrinflecken auf Papierchromatogrammen von Aminosäuregemischen kontinuierlich und selbsttätig als Extinktion registriert. Das Papierchromatogramm wird in einem Rahmen zwischen zwei Glasplatten an einer Photozelle, welche durch einen 40 × 0,75 mm großen Spalt beleuchtet ist, automatisch vorbeigeführt. Gleichzeitig wird der Photostrom durch ein Spiegelgalvanometer auf lichtempfindlichem Papier aufgezeichnet. Das Registrierpapier und das Chromatogramm laufen synchron. Die logarithmische Aufzeichnung des Schreibstrahls wird durch ein inhomogenes Magnetfeld des Galvanometers erreicht. Die Schreibgenauigkeit des Instrumentes wurde mit Kupfertetramminlösungen bekannter Extinktion überprüft. Beim Auftragen der Schreibhöhe in mm gegen Extinktion der Farblösungen in einem Koordinatensystem ergibt sich nicht die theoretisch zu erwartende Gerade, sondern eine leicht gebogene Kurve, die insbesondere bei hohen Extinktionswerten eine zu niedrige Schreibhöhe anzeigt. Sehr hohe Extinktionswerte werden also zu niedrig angegeben. Bei allen bisher untersuchten Papierchromatogrammen wurde jedoch dieser Bereich niemals berührt.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Yang J. T. und J. F. Foster-Ames (Iowa), **Änderungen der Viskosität und optischen Drehung bei Rinderplasmaalbumin in saurer Lösung** (J. Amer. chem. Soc. **76,** 1588, 1954). (7 S.)

Die Viskosität und die optische Drehung von Rinderplasmaalbumin wird in dem p_H-Bereich von 1,3 bis 7,0 in Gegenwart und Abwesenheit von anorganischen Salzen gemessen. Die Viskosität wird als Grenzviskositätszahl („intrinsic viscosity") und das spezifische Drehungsvermögen auf die Konzentration c = o extrapoliert angegeben. Beide Eigenschaften durchlaufen bei p_H 2,2 — 2,7 ein Maximum, welches in Anwesenheit von anorganischen Elektrolyten erheblich erniedrigt wird. Das Viskositätsverhalten ist demjenigen synthetischer Polyelektrolyte sehr ähnlich und kann durch Vergrößerung der Moleküle infolge Coulomb'scher Abstoßung erklärt werden. DieseVergrößerung muß isotrop sein da keine Strömungsdoppelbrechung beobachtet werden konnte. Die Reaktion ist unmeßbar schnell und vollständig reversibel. Die Umkehrbarkeit ist mit der Vergrößerung des Moleküls besser zu erklären als mit der Auffaltung der Polypeptidketten. Es wird vermutet, daß die Ausdehnung des Moleküls eine Vorstufe der Auffaltung und letztlich der Denaturierung des Proteins darstellt.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Barnett, A. J. G., H. Lees und D. K. Smith, Aberdeen, **Die qualitative Bestimmung höherer Fettsäuren mit Hilfe der Schnur-Elektrophorese.** (Biochem. J. **53** (4), (1953). (1 S.)

Eine Methode zur Bestimmung höherer Fettsäuren mit Hilfe der Elektrophorese wird beschrieben. Eine Schnur, welche vorher entfettet wurde, wird durch ein rechtwinkliggebogenes Glasrohr gezogen und an den Enden mit Platinelektroden versehen. Das eine Ende taucht in eine 3 n Ammoniaklösung, in welcher 0,05 — 0,10 ml des Fettsäuregemisches enthalten sind. Unter Verwendung eines Gleichstromes von 2 mA und 300 V wird die elektrophoretische Trennung durchgeführt. Die Vorlage werden jede Stunde gewechselt, bei 80° zur Trockne eingeengt und mit Bromkresolpurpur die Farbänderung gemessen. Die Stearinsäure erscheint nach annähernd neun Stunden, Palmitinsäure nach 1[illegible] Myristinsäure nach 22 und Laurinsäure nach 3[illegible] Stunden.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Thies, H., und F. W. Reuther-München, **Ein Reagens zum Nachweis von Alkaloiden auf Papierchromatogrammen.** (Naturwiss. **41,** 230, 1954) (1¼ S.)

Verwendung rasch verdunstenden Essigesters und besser als Kaliumjodid darin löslichen Natriumjodids; die Darstellung des Reagens wird genau beschrieben.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Bode, F.-Frankfurt a. M., **Die Papierchromatographie im klinischen Laboratorium.** (Röntgen- u. Labor-Praxis **6,** 270, 1953). (8 S.)

Vorschriften hinsichtlich Papier, Lösungsmittel und Dimension der Versuchsanstellung, sowie Angaben über quantitative Bestimmung der Aminosäuren, der Anwendung von Fluoreszenz oder UV endlich das Verhalten klinisch wichtiger Substanzen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

XIX. Sonstiges

Piskur, M. M.-Chicago, **Jährliche Literaturübersicht über Fette, Öle und Seifen. II.** (J. Amer. Oil Chem. Soc. **31,** 236, 1954).

Ausführliche Übersicht über die Literatur des Gebietes betreffend Physiologie und Biochemie, Charakterisierung der Substanzen (mit ausführlicher Tabelle natürlicher Fette und Öle) sowie Waschmittel.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Prof. Dr. Joachim Stauff, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

WISSENSCHAFTLICHE FORSCHUNGSBERICHTE

NATURWISSENSCHAFTLICHE REIHE

Herausgegeben von

Dr. Rolf Jäger

Direktor des Instituts für Kolloidforschung der Universität Frankfurt a. M.
in Bad Homburg v. d. H.

Die inzwischen in 64 abgeschlossenen Bänden und zahlreichen Neuauflagen einzelner Titel vorliegende, von Raphael Eduard Liesegang begründete und jahrzehntelang betreute Sammlung hat sich die Pflege der Grenzgebiete zwischen Naturwissenschaft und Medizin und zwischen deren einzelnen Disziplinen zur Aufgabe gemacht. Junge Zweige der Wissenschaft, die sich selbständig herausgebildet haben und neue Methoden, die auf vielen Teilgebieten naturwissenschaftlicher Forschung zu allgemeiner Bedeutung gelangt sind, finden Aufnahme in der Sammlung als monographische Darstellung, ebenso auch kritische Übersichten über Teilgebiete der Wissenschaft. Darüber hinaus will die Sammlung dem einzelnen Wissenschaftler auch Einblicke in die angrenzenden und Randgebiete seines eigenen Arbeitsfeldes vermitteln. Seit Kriegsende sind folgende Bände und Neuauflagen erschienen:

Band 52 **Psychologie.** *Die Entwicklung ihrer Grundannahmen seit der Einführung des Experiments.* Von Prof. Dr. Wolfgang Metzger, Direktor des Psychologischen Univ. Institutes, Münster i. W. **2. neubearbeitete Auflage.** XIX, 407 Seiten mit 42 Abb. 1954. Brosch. DM 32,—, Ganzl. DM 35,—.

Band 55 **Sterne und Sternsysteme.** Von Prof. Dr. Wilhelm Becker, Univ. Sternwarte Hamburg-Bergedorf. **2. verbesserte Auflage.** XII, 420 Seiten mit 109 Abb. 1950. **Vergriffen.**

Band 58 **Die periphere Schmerzauslösung und Schmerzausschaltung.** *Eine pharmakologische Analyse der Kausalmechanismen.* Von Priv. Doz. Dr. Albrecht Fleckenstein, Pharmakologisches Univ. Institut, Heidelberg. VIII, 92 Seiten mit 22 Abb. 1950. Brosch. DM 9,50, Ganzl. DM 11,30.

Band 59 **Die Glaselektrode und ihre Anwendungen.** Von Dr. Ludwig Kratz, Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Landshut. XII, 377 Seiten mit 77 Abb. 1950. Brosch. DM 41,50, Ganzl. DM 44,—.

Band 60 **Die Staublungenerkrankungen.** *Vorträge und Diskussionen der 1. Internationalen Staublungentagung in Münster i. W. vom 19. bis 21. 11. 1949.* Herausgegeben von Prof. Dr. K. W. Jötten, Direktor des Hygienischen Instituts der Universität Münster i. W. und Prof. Dr. Hans Gärtner, Direktor des Hygienischen Instituts der Universität des Saarlandes, Homburg/Saar. XXIV, 338 Seiten mit 139 Abb. 1950. **Vergriffen.**

Band 61 **Die unspezifischen Bluteiweißreaktionen.** *Kolloid-Labilitätsreaktionen im Serum und Plasma als Hilfsmittel zur Krankheitserkennung.* Von Priv.-Doz. Dr. Fritz Heepe, Univ.-Kinderklinik, Göttingen. XVIII, 242 Seiten mit 8 Abb. 1953. Brosch. DM 30,—, Ganzl. DM 32,—.

Band 62 **Einführung in die Ultrarotspektroskopie.** Von Dr. Werner Brügel, Physiker in der BASF, Ludwigshafen. XII, 366 Seiten mit 140 Abb. 1954. Brosch. DM 46,—, Ganzl. DM 49,—.

Band 63 **Die Staublungenerkrankungen, Band 2.** *Vorträge und Diskussionen der 2. Internationalen Staublungentagung in Münster i. W. vom 2.—4. 11. 1953.* Herausgegeben von Prof. Dr. K. W. Jötten, Direktor des Hygienischen Instituts der Universität Münster i. W., Dr. W. Klosterkötter und Priv.-Dozent Dr. G. Pfefferkorn, ebendort. XXXV, 424 Seiten mit 273 Abb. 1954. Brosch. DM 40,—, Ganzl. DM 42,—.

Nächste Bände

Physikalische Gesetzmäßigkeit im Gebiet der Mikrowellen. Von Prof. Dr. Gerhard Klages, Physikalisches Univ.-Institut, Mainz. Etwa VIII, 240 Seiten mit zahlr. Abb. 1954. Brosch. ca. DM 24,—, Ganzl. ca. DM 26,—. **In Vorbereitung.**

Das Flimmerverfahren in Medizin und Psychologie. Von Prof. Dr. H. von Bracken, Direktor des Psychologischen Instituts der Technischen Hochschule Braunschweig. Etwa VIII, 180 Seiten mit 18 Abb. 1955. Brosch. ca. DM 18,—, Ganzl. ca. DM 20,—. **In Vorbereitung.**

Die Reihe wird fortgesetzt.

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

FILED IN STACKS

Thermodynamische Grundlagen der physikalischen Chemie

Von Dr. Ing. **Hermann Schuncк**, Bonn

VIII, 258 Seiten mit 108 Abb., 1953. Brosch. DM 31,—, geb. DM 33,—

Aus dem Inhalt: Begriffe und Gesetze der Thermodynamik (Phasen, Zustandsvariable und Zustandsgleichung — Die Zustandsgrößen — Arbeit und Wärme bei beliebigen Zustandsänderungen — Die Anwendung der thermodynamischen Gesetze auf chemische Reaktionen). Anwendungen (Reaktionen zwischen festen und flüssigen Körpern — Reaktionen zwischen Gasen, Homogene Gasreaktionen — Reaktionen von Gasen mit reinen, festen oder flüssigen Körpern — Reaktionen von Gasen mit flüssigen Mischphasen — Reaktionen von nicht dissoziierenden Stoffen in Mischungen und Lösungen — Reaktionen in elektrolytischen Lösungen — Reaktionen zwischen Elektroden und elektrolytischen Lösungen).

Books on thermodynamics are so numerous that any author responsible for an addition to the long list must justify this action. One asks, before opening this book, whether it contains something that is not in its predecessors, or if it treats its subject with a different emphasis. Perusal of its contents gives a positive answer to both queries... More than 100 illustrations are included, and from the opening pages of the book to its end the reader is kept in close and wholesome contact with experimental facts. It is a lively, enthusiastic, and, in the reviewers's estimate, a successful exposition of the thermodynamic method of reference states to a variety of physicochemical themes... Dr. Schunck's book is doubly welcome. It is meritorious in itself, and it also signals a revival of post-war physical chemistry in Germany.

E.A. Moelwyn-Hughes in: Chemistry & Industry

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Einführung in die Ultrarotspektroskopie

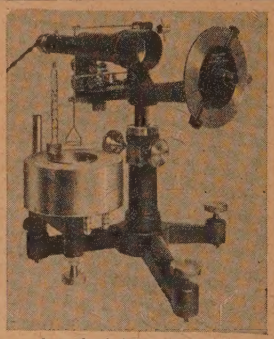
Von DR. WERNER BRÜGEL
Physiker in den Badischen Anilin- und Sodafabriken Ludwigshafen a. Rh.

(Wissenschaftl. Forschungsberichte, Bd. 61)

XII, 366 Seiten mit 140 Abb. 1954.
Brosch. DM 46,— Ganzl. DM 49,—

Aus dem Inhalt: Einleitung — Grundzüge der Theorie der ultraroten Spektren — Apparative Ausrüstung und präparative Technik der Ultrarotspektroskopie — Praktische Ultrarotspektroskopie — Ergebnisse und Anwendungen — Literatur-, Namen- und Sachverzeichnis.

Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt



Interfacial-Tensiometer nach Lecomte du Noüy

KRÜSS

Kolorimeter
Spektroskope
Spektrographen
Monochromatoren
Photometer
Mikro-Photometer
Tensiometer

A. KRÜSS
Opt. Mech. Werkst.
HAMBURG 39 a

Einbanddecken

für **Kolloid-Zeitschrift**
in Ganzleinen mit Präge für die Bände 136 und 137 (jeweils 2 Bände für einen Einband)
sind lieferbar

Preis DM 3,50
zuzüglich Portospesen

Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt · Holzhofallee 35